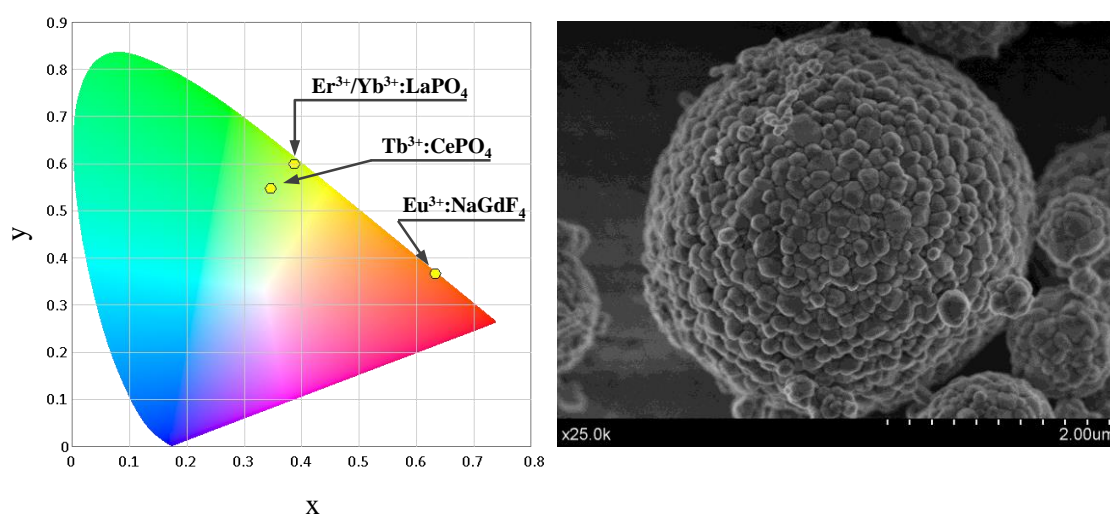


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID

Facultad de Ciencias

Departamento de Física de Materiales

Conversión UV-VIS e IR-VIS en micro- y nano-fósforos basados en NaGdF_4 y $(\text{RE})\text{PO}_4$ activados con tierras raras



Memoria presentada por Jorge García Sevillano

Para optar al grado de Doctor en Ciencias Físicas

Director: Dr. Eugenio Cantelar Alcaide

Madrid, junio de 2017

En la presente tesis doctoral se aborda la caracterización óptica de micro- y nano-fósforos capaces de generar señal luminiscente en la zona visible del espectro electromagnético. En particular, se han investigado dos tipos de materiales dieléctricos activados con tierras raras y fonones de energía muy distinta: el NaGdF_4 (fluoruro con un fonón en torno a 350 cm^{-1}) y fosfatos pertenecientes a la familia $(\text{RE})\text{PO}_4$, donde RE = Ce, La (fonones de energía en el rango $900 - 1100\text{ cm}^{-1}$). Entre los distintos iones de tierras raras, se han elegido el Eu^{3+} , el Tb^{3+} y el Er^{3+} como iones activos por ser candidatos idóneos para la obtención de emisión visible. En particular se propone el $\text{Eu}^{3+}:\text{NaGdF}_4$ como fósforo rojo, mientras que los sistemas $\text{Tb}^{3+}:\text{CePO}_4$ y $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}:\text{LaPO}_4$ resultan más eficientes para la obtención de emisión verde. En cuanto a los procesos involucrados, la emisión visible en los dos primeros casos se debe a una conversión UV - VIS mientras que en el codopaje $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ supone una conversión IR - VIS. En todos los casos se ha realizado un estudio en concentración a fin de establecer el rango óptimo de dopante que proporciona la mejor eficiencia.

A Teresa

Agradecimientos

Deseo dar mi más sincero agradecimiento a todos los que han colaborado en la elaboración de esta tesis, por ello antes de nada, pido disculpas a todos aquellos que no enumero expresamente a continuación, siendo su ausencia debida a mi mala cabeza y no a la falta de motivos para aparecer en estos agradecimientos.

En primer lugar deseo agradecer a mi director, Eugenio Cantelar, la oportunidad de llevar a cabo este trabajo. Gracias por el apoyo, la confianza y el esfuerzo constante que me has prestado durante todo este tiempo. Por haberme guiado y enseñado resolviendo todas mis dudas y problemas; y por ser un amigo.

En segundo lugar, pero no menos importante, deseo agradecer toda su dedicación a Fernando Cussó, que sin ser mi director formal, ha sido pieza clave en el proceso de elaboración de esta tesis. Demostrando un gran interés y aportando todos sus conocimientos.

Al Ministerio de Ciencia e Innovación por la beca recibida para la realización de esta tesis (BES2010-039850), así como a los proyectos CRONOSOMATS (MAT2009-14102) y SONAMFIBIOS (MAT2012-34919) del Ministerio de Economía y Competitividad por la parcial financiación de este trabajo.

A Manuel Ocaña y al grupo de Nanomateriales Ópticos del Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla por la síntesis y caracterización estructural de los materiales objeto de estudio en esta memoria.

A Juan Enrique Muñoz de la Universidad Carlos III de Madrid por los cálculos facilitados en relación al ion europeo.

A Mariola Ramírez, amiga y compañera de comidas, por sus charlas distendidas de las que han surgido multitud de ideas y soluciones, y gracias a las que los momentos de duro trabajo se han hecho más amenos y divertidos.

A Ginés Lifante, que siempre ha planteado cuestiones interesantes. A Paco Jaque, siempre preocupado e interesado (más allá de lo estrictamente académico) porque todos los becarios estuviéramos bien.

En general, deseo agradecer a todos los miembros del Departamento de Física de Materiales, en donde me han acogido durante todo este tiempo y han puesto a mi disposición el espacio de trabajo y los equipos de medida.

A los colegas de laboratorio, Marta Quintanilla y Jon Martínez de Mendíbil, por haber mostrado siempre una gran cercanía y simpatía. A Nina Dobrincic, con la que tanto tiempo he compartido midiendo en el laboratorio y que se ha convertido en una buena amiga. A los compañeros del laboratorio de al lado, con los que compartíamos equipos y experiencias (Laura, Luis, Patricia, Eduardo...).

A los compañeros de despacho, y en especial a Pablo Molina, que siempre acudió presto para ayudar a afinar algún equipo.

Por último a mi familia, que con su ánimo y cariño tanto me han apoyado durante todo este tiempo y a Teresa por su paciencia infinita.

Índice

Agradecimientos	v
Índice.....	vii
Lista de figuras.....	xiii
Lista de tablas	xxiii
1 Introducción.....	1
1.1 Motivación.....	2
1.2 Objetivos.....	3
1.3 Estructura de la memoria	4
1.4 Bibliografía	7
2 Propiedades generales de los sistemas Na(RE)F₄ y (RE)PO₄.....	9
2.1 Introducción.....	10
2.2 Fluoruros complejos Na(RE)F ₄ (RE = Y, Gd).....	10
2.2.1 Estructura cristalina	11
2.2.2 Propiedades ópticas	15
2.2.3 Métodos de síntesis más comunes	16
2.3 Fosfatos (RE)PO ₄	16
2.3.1 Estructura cristalina	18

2.3.2	Propiedades ópticas	23
2.3.3	Métodos de síntesis más comunes	25
2.4	Bibliografía	26
3	Iones lantánidos	31
3.1	Introducción	32
3.2	Estructura electrónica	34
3.2.1	Aproximación de ion libre	34
3.2.2	Efecto del campo cristalino	37
3.3	Teoría de Judd-Ofelt: probabilidad de transición radiativa.....	40
3.4	Probabilidad de desexcitación no-radiativa: Ley del gap.....	47
3.5	Transferencia de energía	49
3.5.1	Transferencia de energía radiativa.....	49
3.5.2	Transferencia de energía no-radiativa.....	50
3.6	Caracterización microscópica de la transferencia de energía	51
3.7	Caracterización macroscópica de la transferencia de energía.....	55
3.8	Procesos de Up-Conversion.....	58
3.9	Formalismo de ecuaciones dinámicas	60
3.10	Bibliografía	66
4	Técnicas experimentales.....	71
4.1	Introducción	72
4.2	Absorción óptica.....	72

4.3	Espectroscopía de fotoluminiscencia.....	75
4.3.1	Excitación continua	75
4.3.2	Excitación pulsada.....	78
4.4	Calibración del equipo experimental	80
4.4.1	Fundamentos teóricos.....	80
4.4.2	Calibración experimental	86
4.5	Bibliografía	90
5	Síntesis y morfología de los micro- y nano-materiales luminiscentes..	91
5.1	Introducción.....	92
5.2	Nano-partículas de $\text{Eu}^{3+}:\text{NaGdF}_4$	92
5.3	Nano-partículas de $\text{Tb}^{3+}:\text{CePO}_4$	95
5.4	Micro-esferas de Er^{3+} y $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}:\text{LaPO}_4$	99
5.5	Bibliografía	102
6	$\text{Eu}^{3+}:\text{NaGdF}_4$ como fósforo emisor rojo	105
6.1	Introducción.....	106
6.2	Espectroscopía de absorción.....	106
6.3	Luminiscencia fotoestimulada.....	109
6.4	Resolución temporal	113
6.5	Resultados y conclusiones.....	118
6.6	Bibliografía	119

7	Análisis Judd-Ofelt del sistema $\text{Eu}^{3+}:\text{NaGdF}_4$	123
7.1	Introducción.....	124
7.2	Análisis Judd-Ofelt a partir del espectro de emisión	124
7.3	Análisis Judd-Ofelt por medio del espectro de absorción.....	136
7.4	Comparación entre ambos procedimientos.....	145
7.5	Resultados y conclusiones.....	147
7.6	Bibliografía	148
8	Transferencia de energía en el sistema $\text{Eu}^{3+}:\text{NaGdF}_4$.....	151
8.1	Introducción.....	152
8.2	Luminiscencia fotoestimulada en función de la concentración.....	152
8.3	Dinámica temporal de los niveles $^5\text{D}_1$ y $^5\text{D}_0$	155
8.4	Caracterización de la transferencia de energía	161
8.5	Resultados y conclusiones.....	165
8.6	Bibliografía	167
9	$\text{Tb}^{3+}:\text{CePO}_4$ como fósforo emisor verde.....	169
9.1	Introducción.....	170
9.2	Luminiscencia fotoestimulada.....	171
9.3	Dinámica del multiplete $^5\text{D}_4$	175
9.4	Influencia del método de calentamiento durante el proceso de síntesis	177
9.5	Resultados y conclusiones.....	179
9.6	Bibliografía	181

10	Er³⁺/Yb³⁺:LaPO₄ como fósforo emisor verde.....	185
10.1	Introducción.....	186
10.2	Micro-esferas Er ³⁺ :LaPO ₄	187
10.2.1	Luminiscencia fotoestimulada.....	187
10.2.2	Eficiencia luminiscente en función del tratamiento térmico	190
10.3	Micro-esferas Er ³⁺ /Yb ³⁺ :LaPO ₄	193
10.3.1	Caracterización espectroscópica en régimen continuo	194
10.3.2	Análisis dinámico: excitación pulsada	199
10.3.3	Caracterización de la transferencia de energía.....	202
10.4	Resultados y conclusiones.....	207
10.5	Bibliografía	209
	Conclusiones generales	213
	Apéndice.....	217

Lista de figuras

Fig. 1.1 Coordenadas CIE 1931 correspondientes a los espectros de emisión de los micro- y nano-fósforos objeto de estudio en este trabajo (las coordenadas han sido calculadas para el material optimizado).	3
Fig. 2.1 Estructura cristalina de NaYF_4 hexagonal (a - c), y de NaYF_4 cúbico (d - f). La representación se ha realizado por medio del programa VESTA 3.4 [44].	13
Fig. 2.2 Imágenes de diversos minerales de fosfato de tierras raras: (a) CePO_4 monacita-(Ce) [63], (b) YPO_4 xenotima-(Y) [64], (c) $\text{CePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ rabdofana-(Ce) [65], (d) $\text{YPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ churchita-(Y) [66].	17
Fig. 2.3 Estructura cristalina de CePO_4 monoclinico tipo monacita (a - c), y de YPO_4 tetragonal tipo xenotima (d - f) [72]. La representación se ha realizado por medio del programa VESTA 3.4 [44].	19
Fig. 2.4 Estructura cristalina del CePO_4 hexagonal deshidratado tipo rabdofana [73] (a-c), y del $\text{YPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ monoclinico tipo churchita [76] (d-f). La representación se ha realizado por medio del programa VESTA 3.4 [44].	22
Fig. 2.5 Índices de refracción ordinario (n_o) y extraordinario (n_e) de los compuestos tipo xenotima, datos extraídos de [86].	24
Fig. 3.1 Densidad de probabilidad radial del ion Ce^{3+} asociada a electrones en los orbitales 4f, 5s, y 5p.	33
Fig. 3.2 Diagrama esquemático del desdoblamiento de energía debido a las distintas perturbaciones que presentan los iones lantánidos aplicado al ion Eu^{3+}	38
Fig. 3.3 Diagrama de niveles de energía de los iones lantánidos trivalentes en LaCl_3 [7].	39
Fig. 3.4 Probabilidad de relajación no-radiativa en función de la energía del gap para distintas matrices. Se incluye la energía máxima de fonón (en cm^{-1}) de las distintas matrices, los datos han sido extraídos de [38].	48

Fig. 3.5 (a) Transferencia de energía no-radiativa de tipo resonante entre un ion donador, D, y un ion aceptor, A. (b) Transferencia de energía no-radiativa de tipo asistida por fonones.....	51
Fig. 3.6 (a) Proceso de migración: (a) transferencia a un aniquilador de la luminiscencia, y (b) transferencia con relajación parcial del ion donador.....	51
Fig. 3.7 Varios procesos de up-conversion a dos fotones con sus eficiencias relativas en los materiales indicados.	59
Fig. 3.8 Esquema de un sistema que presenta “up-conversion” debido a varias transferencias de energía consecutivas.	61
Fig. 4.1 Esquema de atenuación de una haz de luz debido a la absorción del material de espesor d	72
Fig. 4.2 Esquema del portamuestras diseñado para facilitar el manejo de muestras en polvo y la medida de espectros de absorción.....	74
Fig. 4.3 Diagrama del sistema experimental empleado para el estudio de la luminiscencia bajo excitación continua.	76
Fig. 4.4 Respuesta espectral del fotodiodo de InGaAs de Jadson modelo G5883 a 25°C.	77
Fig. 4.5 Respuesta espectral del fotomultiplicador Thorn EMI modelo 9558QB.....	78
Fig. 4.6 Diagrama del sistema experimental empleado para el estudio bajo excitación pulsada (a) de las vidas medias, y (b) de los espectros de emisión.	79
Fig. 4.7 Emisividad del wolframio en función de la longitud de onda y la temperatura.	83
Fig. 4.8 Espectros de emisión de la bombilla para distintas temperaturas obtenidos por el sistema experimental empleando los monocromadores SpectraPro-500i (a) y Acton SP-2500 (b).	87
Fig. 4.9 Error total normalizado ($\sigma_{norm2Fresptotal}$) en función del parámetro p de los datos correspondientes a los monocromadores SpectraPro-500i y Acton SP-2500.	88

Fig. 4.10 Respuesta espectral en el rango 340 – 900 nm del sistema experimental con el monocromador SpectraPro-500i (a) y con el monocromador Acton SP-2500 (b).....	89
Fig. 5.1 Imágenes TEM de las nano-partículas de $\text{Eu}^{3+}:\text{NaGdF}_4$ sintetizadas con distintas concentraciones de dopante (2, 5, 10, y 15 mol%) y con concentraciones de PAA: 2 mg/ml (a), y 6 mg/ml (b).....	93
Fig. 5.2 Difractogramas de rayos-X correspondientes a las nano-partículas de $\text{Eu}^{3+}:\text{NaGdF}_4$ con distintas concentraciones de dopante (2, 5, 10, y 15 mol%) y de PAA: 2 mg/ml y 6 mg/ml, (a) y (b) respectivamente. Se incluye el patrón de referencia correspondiente a la fase hexagonal de NaGdF_4 (archivo ICDD: 00-027-0699).....	94
Fig. 5.3 Imágenes TEM de las muestras sintetizadas de $\text{Tb}^{3+}:\text{CePO}_4$ con distintas concentraciones de dopante ($[\text{Tb}^{3+}] = 2, 5, 10, \text{ y } 15 \text{ mol\%}$) utilizando un horno convencional.	96
Fig. 5.4 Imágenes TEM de las muestras sintetizadas de $\text{Tb}^{3+}:\text{CePO}_4$ con distintas concentraciones de dopante (2, 5, 10, y 15 mol%) utilizando un horno de microondas.	97
Fig. 5.5 Difractogramas de rayos-X correspondientes a las nano-partículas de $\text{Tb}^{3+}:\text{CePO}_4$ con distintas concentraciones de dopante (izquierda), y en función del tratamiento térmico (derecha). Se incluye el patrón de referencia del CePO_4 monoclinico, archivo JCPDS: 00-032-0199.	98
Fig. 5.6 Micrografías SEM de las muestras de $\text{Er}^{3+}:\text{LaPO}_4$ (a) y (b) sin proceso de calcinación ($T = 0^\circ\text{C}$), (c) con tratamiento térmico a 950°C , y (d) $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}:\text{LaPO}_4$ calcinada a 1100°C	100
Fig. 6.1 (a) Esquema parcial de niveles de energía del ion Eu^{3+} , se incluyen las diferentes absorciones desde los multipletes termalizados. (b) Poblaciones relativas del estado fundamental ($^7\text{F}_0$), del primer ($^7\text{F}_1$) y segundo ($^7\text{F}_2$) nivel excitado en función de la temperatura en el rango 0-500 K.	107
Fig. 6.2 Espectro de absorción de $\text{Eu}^{3+}:\text{NaGdF}_4$ en el rango VIS-NUV a temperatura ambiente.	108

Fig. 6.3 Esquema de niveles del ion Eu^{3+} mostrando las principales emisiones observadas en NaGdF_4 bajo excitación a 532 nm (excitación selectiva del multiplete $^5\text{D}_1$ vía la absorción $^7\text{F}_1 \rightarrow ^5\text{D}_1$).	110
Fig. 6.4 Espectro de emisión de $\text{Eu}^{3+}:\text{NaGdF}_4$ (tamaño 95 nm y concentración de $[\text{Eu}^{3+}] = 2 \text{ mol}\%$) bajo excitación pulsada a 532 nm. Se incluye la posición esperada para las posibles transiciones radiativas desde los multipletes $^5\text{D}_1$ (en azul) y $^5\text{D}_0$ (en rojo) a los niveles inferiores.....	111
Fig. 6.5 Espectros de emisión de $\text{Eu}^{3+}:\text{NaGdF}_4$, bajo excitación a 532 nm normalizados al área de la banda de 695 nm, para muestras con 95 nm y 60 nm de diámetro.	112
Fig. 6.6 Evolución temporal de la luminiscencia, bajo excitación pulsada a 532 nm, procedente de los multipletes $^5\text{D}_1$ y $^5\text{D}_0$ medida en la zona espectral 583 – 595 nm. (a) Detalle de la banda de emisión centrada en 590 nm, indicando (flechas) las posiciones en las que se ha registrado el decaimiento temporal. (b) Decaimientos temporales obtenidos a distintas longitudes de onda.	114
Fig. 6.7 Evolución temporal de la luminiscencia medida a $\lambda = 556 \text{ nm}$ y $\lambda = 593 \text{ nm}$, se muestran las ventanas de integración utilizadas en la resolución temporal de la luminiscencia procedente de los niveles $^5\text{D}_1$ y $^5\text{D}_0$: (a) rango temporal asociado al decaimiento mayoritario del multiplete $^5\text{D}_{17}$ (b) ventana temporal asociada a la contribución del multiplete $^5\text{D}_0$	115
Fig. 6.8 Medida de resolución temporal de la emisión procedente de los niveles $^5\text{D}_1$ y $^5\text{D}_0$. Se incluye la emisión total medida en las mismas condiciones.	117
Fig. 7.1 (a) Espectro de emisión resuelto en tiempos de $\text{Eu}^{3+}:\text{NaGdF}_4$ para la muestra de 95 nm con $[\text{Eu}^{3+}] = 2\% \text{mol}$ corregido por la respuesta del sistema experimental, se indica el carácter dipolar eléctrico forzado (DE) y dipolar magnético (DM) de las transiciones mostradas. (b) Esquema parcial de niveles de energía del ion Eu^{3+} , indicando el esquema de excitación utilizado y las transiciones empleadas en el análisis J-O.....	125
Fig. 7.2 Probabilidades de transición relativas de las transiciones $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (A02ED), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ (A04ED), y $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_6$ (A06ED) respecto de la transición $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (A01MD) para las distintas concentraciones de Eu^{3+} estudiadas en esta memoria y diámetro medio de	

95 nm. Se incluyen los resultados obtenidos en las nano-partículas de $[\text{Eu}^{3+}] = 15 \text{ \%mol}$ y 60 nm, y el valor medio de las distintas concentraciones a efectos de comparación. 129

Fig. 7.3 Espectro de emisión resuelto en tiempos de $\text{Eu}^{3+}:\text{NaGdF}_4$ para la muestra de 95 nm con $[\text{Eu}^{3+}] = 15 \text{ \%mol}$ corregido por la respuesta del sistema experimental. Se indica el carácter dipolar eléctrico forzado (DE) y dipolar magnético (DM) de las transiciones mostradas. Se incluye la transición $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_6$, la cual ha sido multiplicada por un factor 100..... 130

Fig. 7.4 Decaimiento temporal del nivel $^5\text{D}_0$ medido a 616 nm (transición $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$) de las muestras de 95 nm (azul) y 60 nm (rojo) de $\text{Eu}^{3+}:\text{NaGdF}_4$ con menor concentración, $[\text{Eu}^{3+}] = 2 \text{ \%mol}$. Se incluyen los ajustes según la Ec. (7.14). 131

Fig. 7.5 Espectro de absorción de $\text{Eu}^{3+}:\text{NaGdF}_4$, medido a temperatura ambiente, en muestras con un diámetro medio de 95 nm, y con una concentración de $[\text{Eu}^{3+}] = 15\text{ \%mol}$ 137

Fig. 7.6 Ajuste gaussiano de las transiciones provenientes de los multipletes $^7\text{F}_0$ (verde) y $^7\text{F}_1$ (rojo) a los niveles $^5\text{D}_4$, $^5\text{D}_2$ y $^5\text{D}_1$, indicados en la figura. Se incluye la separación energética entre los niveles $^7\text{F}_0$ y $^7\text{F}_1$ 139

Fig. 7.7 Fuerzas de oscilador experimental (azul) y teórica (roja) para el mejor ajuste del análisis de Judd-Ofelt, se incluye el error cuadrático medio (rms Δf) del ajuste..... 143

Fig. 7.8 Parámetros de intensidad de Judd-Ofelt obtenidos a partir del espectro de emisión (rojo) y los obtenidos por medio del espectro de absorción (verde). 145

Fig. 7.9 Probabilidades de transición radiativa con carácter dipolar eléctrico forzado, calculadas a partir del espectro de emisión (azul), y del espectro de absorción (rojo); para las transiciones desde el multiplete $^5\text{D}_0$ (a); y para las transiciones desde el multiplete $^5\text{D}_1$ (b). 146

Fig. 8.1 Espectros de emisión de $\text{Eu}^{3+}:\text{NaGdF}_4$, bajo excitación a 532 nm normalizados al área de la luminiscencia, para muestras con 95 nm y 60 nm de diámetro medio para: (a) muestras con concentración de $[\text{Eu}^{3+}] = 2 \text{ mol\%}$, (b) $[\text{Eu}^{3+}] = 15 \text{ mol\%}$ 153

Fig. 8.2 Espectros de emisión de $\text{Eu}^{3+}:\text{NaGdF}_4$ con excitación a 532 nm para las concentraciones de $[\text{Eu}^{3+}] = 2, 5, 10, \text{ y } 15 \text{ mol\%}$, normalizados respecto a la integral de

la transición $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ (banda centrada en torno a $\lambda \sim 695 \text{ nm}$): (a) muestras de 95 nm de diámetro medio, y (b) muestras de 60 nm. Se incluyen los espectros de resolución temporal del multiplete 5D_1 (c), y del multiplete 5D_0 (d). 154

Fig. 8.3 Decaimiento temporal del nivel 5D_1 medido a 557 nm (transición $^5D_1 \rightarrow ^7F_2$) para las concentraciones de $[\text{Eu}^{3+}] = 2, 5, 10, \text{ y } 15 \text{ mol\%}$ en NaGdF_4 , medido en nanopartículas con tamaños de: (a) 95 nm, (b) 60 nm. Se incluyen los ajustes según la Ec. (8.1). 156

Fig. 8.4 Decaimiento temporal del nivel 5D_0 medido a 616 nm para distintas concentraciones de ion Eu^{3+} en NaGdF_4 , se incluyen los ajustes según la Ec. (8.1). (a) muestras de 95 nm. (b) Muestras de 60 nm. 159

Fig. 8.5 Valor de vida media promedio de los niveles 5D_1 y 5D_0 en función de la concentración de Eu^{3+} para las muestras de 95 nm (azul) y 60 nm (rojo). Se incluyen los ajustes correspondientes a la aniquilación de la luminiscencia en el régimen limitado por difusión para ambos tamaños (línea verde). 163

Fig. 8.6 Posibles mecanismos de transferencia de energía entre pares de iones de Eu^{3+} para los multipletes 5D_1 y 5D_0 . (1) Procesos de migración para el multiplete 5D_1 . (2) y (3) Procesos de relajación cruzada del nivel 5D_1 al 5D_0 . (4) Procesos de migración para el multiplete 5D_0 164

Fig. 9.1 Diagrama parcial de niveles de energía del sistema $\text{Ce}^{3+}\text{-Tb}^{3+}$ mostrando el esquema de excitación utilizado en este trabajo. Se incluyen los principales canales de relajación radiativa observados bajo excitación a 266 nm. 171

Fig. 9.2 Espectros de emisión de $\text{Tb}^{3+}:\text{CePO}_4$ en muestras diluidas (concentración de $[\text{Tb}^{3+}] = 2 \text{ mol\%}$), obtenidos mediante distintos esquemas de excitación: (a) excitación selectiva al ion Tb^{3+} , $\lambda_{\text{exc}} = 488 \text{ nm}$, y (b) excitación selectiva al ion Ce^{3+} , $\lambda_{\text{exc}} = 266 \text{ nm}$ 172

Fig. 9.3 Espectros de emisión de $\text{Tb}^{3+}:\text{CePO}_4$ para las concentraciones de $[\text{Tb}^{3+}] = 2, 5, 10, \text{ y } 15 \text{ mol\%}$ bajo excitación pulsada a 266 nm. 174

Fig. 9.4 Decaimiento temporal del multiplete 5D_4 en función de la concentración de Tb^{3+} registrados a través del canal radiativo $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ ($\lambda_{emi} = 544 \text{ nm}$) tras la excitación selectiva del ion Ce^{3+} ($\lambda_{exc} = 266 \text{ nm}$).....	175
Fig. 9.5 Valores de vida media promedio para el multiplete 5D_4 en función de la concentración de Tb^{3+} determinados como el tiempo promedio asociado a la distribución temporal de intensidad, Ec. (8.2).	176
Fig. 9.6 Imágenes TEM de las muestras sintetizadas de $Tb^{3+}:CePO_4$ con $[Tb^{3+}]=2 \text{ mol}\%$: (a) empleando un horno convencional, y (b) empleando un horno de microondas. ...	177
Fig. 9.7 Espectros de emisión de $Tb^{3+}: CePO_4$ bajo excitación selectiva al ion Ce^{3+} , $\lambda_{exc} = 266 \text{ nm}$: muestras sintetizadas por medio del tratamiento térmico convencional (línea continua azul) y por medio del tratamiento térmico con microondas (línea discontinua roja).....	178
Fig. 9.8 Decaimiento temporal del multiplete 5D_4 en función del tratamiento térmico registrados a través del canal radiativo $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ ($\lambda_{emi} = 544 \text{ nm}$) tras la excitación selectiva del ion Ce^{3+} ($\lambda_{exc} = 266 \text{ nm}$).....	179
Fig. 10.1 Diagrama parcial de niveles de energía del ion Er^{3+} indicando las bandas de absorción en el infrarrojo cercano que dan lugar a una excitación eficiente de la emisión a $1.5 \mu\text{m}$	186
Fig. 10.2 Espectro de emisión, bajo excitación a 800 nm , asociado a la transición $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ medido en micro-esferas de $Er^{3+}:LaPO_4$ sometidas a distintas temperaturas de calcinación.	188
Fig. 10.3 Patrones de difracción de rayos-X (a) y espectros FTIR (b) de las muestras de $Er^{3+}:LaPO_4$ sin tratamiento térmico ($T = 0^\circ\text{C}$) y después de calcar a diferentes temperaturas.	189
Fig. 10.4 Curva TGA obtenida para las micro-esferas de $Er:LaPO_4$	190
Fig. 10.5 Decaimiento temporal de la luminiscencia del multiplete $^4I_{13/2}$ de las micro-esferas de $Er^{3+}:LaPO_4$ con distintos tratamientos térmicos.	191

Fig. 10.6 Eficiencia cuántica luminiscente efectiva (círculos) determinada por medio de la Ec. (8.3) en función de la temperatura de calcinación. La línea se ha incluido para guiar al ojo.....	193
Fig. 10.7 Diagrama parcial de niveles de energía del sistema $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ mostrando las principales transiciones ópticas. Se incluyen los mecanismos de transferencia de energía que tienen lugar entre ambos iones.....	194
Fig. 10.8 Espectros de emisión en el rango visible ("up-conversion") e infrarrojo cercano obtenidos en micro-esferas de $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}:\text{LaPO}_4$ sometidas a tratamientos térmicos a distintas temperaturas.....	196
Fig. 10.9 Fracción de las emisiones verde ($^2\text{H}_{11/2}; ^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$), roja ($^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$), e infrarroja ($^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) respecto de la emisión total de $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}:\text{LaPO}_4$ para distintos tratamientos térmicos.....	196
Fig. 10.10 Patrones de difracción de rayos-X (a) y espectros FTIR (b) de las muestras de $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}:\text{LaPO}_4$ sin tratamiento térmico ($T = 0^\circ\text{C}$) y después de calcar a diferentes temperaturas.....	197
Fig. 10.11 Dependencia en potencia de las emisiones observadas en las micro-esferas de $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}:\text{LaPO}_4$ con tratamiento térmico a $T = 1100^\circ\text{C}$, bajo excitación a $\lambda_{exc} = 980\text{ nm}$	199
Fig. 10.12 Decaimiento temporal de la luminiscencia del multiplete $^4\text{I}_{13/2}$ (Er^{3+}), $\lambda_{emi} = 1528\text{ nm}$, en micro-esferas de $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}:\text{LaPO}_4$ con distintos tratamientos térmicos.....	200
Fig. 10.13 Decaimiento temporal de la luminiscencia procedente de los niveles energéticamente resonantes, $^2\text{F}_{5/2}$ (Yb^{3+}) y $^4\text{I}_{11/2}$ (Er^{3+}), en función de la temperatura de calcinación.....	201
Fig. 10.14 Espectros de emisión de $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}:\text{LaPO}_4$ en función de la concentración de $[\text{Yb}^{3+}]$	202
Fig. 10.15 Integral de las bandas de emisión en función de la concentración de $[\text{Yb}^{3+}]$. Las líneas discontinuas se han incluido para guiar al ojo.	203

Fig. 10.16 Decaimiento temporal de la emisión a 980 nm tras excitación a $\lambda_{exc} = 920 \text{ nm}$: (a) en una muestra simplemente dopada con Yb^{3+} , (b) en muestras co-dopadas con Er^{3+} e Yb^{3+} para distintas concentraciones de $[\text{Yb}^{3+}]$ 204

Fig. 10.17 Vida media promedio de la emisión a 980 nm, transiciones resonantes $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2} (\text{Yb}^{3+}) : ^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2} (\text{Er}^{3+})$, en función de la concentración de Yb^{3+} en micro-esferas $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}:\text{LaPO}_4$ 207

Lista de tablas

Tabla 3-1 Configuración electrónica de los iones lantánidos trivalentes.	32
Tabla 3-2 Principales bandas de emisión de algunos iones lantánidos trivalentes.....	40
Tabla 4-1 Fuentes de excitación en régimen continuo empleadas en el desarrollo del presente trabajo.....	75
Tabla 4-2 Características técnicas de las redes de difracción disponibles en los monocromadores.....	77
Tabla 4-3 coeficientes para la emisividad espectral del wolframio [7].	82
Tabla 5-1 Concentraciones empleadas en las disoluciones de partida utilizadas para sintetizar las nano-partículas de NaGdF ₄ . Se incluyen la forma y el diámetro medio obtenidos a partir de las imágenes TEM.....	92
Tabla 5-2 Disoluciones de partida utilizadas para sintetizar las nano-partículas de Tb ³⁺ :CePO ₄ . Se incluyen las dimensiones promedio, largo (L) y ancho (A), así como la relación axial (L/A) obtenidas a partir de las imágenes TEM.	95
Tabla 5-3 Disoluciones de partida utilizadas para sintetizar las nano-partículas de LaPO ₄	99
Tabla 7-1 Parámetros del ajuste bi-exponencial del decaimiento temporal del multiplete ⁵ D ₀ en NaGdF ₄ 95 nm y 60 nm de diámetro medio, para la concentración de [Eu ³⁺] = 2 %mol.	132
Tabla 7-2 Probabilidades de transición radiativa dipolar eléctrica forzada y dipolar magnética, fracciones de desexcitación (β), vida media radiativa y probabilidad de transición total del multiplete ⁵ D ₀ de Eu ³⁺ :NaGdF ₄ obtenidas experimentalmente a partir del espectro de emisión considerando in índice de refracción efectivo n_{ef} = 1.462.	134

Tabla 7-3 Probabilidades de transición radiativa, fracciones de desexcitación (β), vida media radiativa y probabilidad de transición total del multiplete 5D_1 de $\text{Eu}^{3+}:\text{NaGdF}_4$ obtenidas a partir de los parámetros Ω_t determinados a partir de los espectros de emisión.....	136
Tabla 7-4 Fuerzas de oscilador dipolares eléctricas, experimentales ($fT, expED$) y calculadas ($fcalED$), para el mejor ajuste del análisis de Judd-Ofelt.....	142
Tabla 7-5 Probabilidades de transición radiativa, dipolar eléctrica forzada y dipolar magnética, fracciones de desexcitación (β), probabilidad de transición total y vida media radiativa de los multipletes 5D_1 y 5D_0 de $\text{Eu}^{3+}:\text{NaGdF}_4$ calculadas a partir de los parámetros Ω_t determinados por medio del espectro de absorción.	144
Tabla 8-1 Valores del ajuste bi-exponencial (Ec. (8.1)) de la emisión del nivel 5D_1 para las distintas concentraciones de $[\text{Eu}^{3+}]$ en NaGdF_4 95 nm y 60 nm de diámetro medio, se incluye el valor de vida media promedio τ , Ec. (8.2), y la eficiencia cuántica efectiva η_{ef} , Ec. (8.3).	158
Tabla 8-2 Parámetros del ajuste bi-exponencial (Ec. (8.1)) de la emisión del nivel 5D_0 para las distintas concentraciones de $[\text{Eu}^{3+}]$ en las muestras de 95 nm y 60 nm de diámetro medio. Se incluye el valor de vida media promedio τ_{exp} , Ec. (8.2), y la eficiencia cuántica efectiva η_{ef} , Ec. (8.3).....	160
Tabla 10-1 Parámetros del ajuste bi-exponencial del decaimiento temporal del multiplete $^4I_{13/2}$ en micro-esferas de $\text{Er}^{3+}:\text{LaPO}_4$ para distintas temperaturas de calcinación. Se incluyen el valor de vida media promedio, Ec. (8.2), y de la eficiencia cuántica efectiva, Ec (8.3).....	192
Tabla 10-2 Valores de vida media promedio de los multipletes en el rango infrarrojo cercano medidos para las muestras co-dopadas con $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ y calcinadas a diferentes temperaturas.	201
Tabla 10-3 Valores de vida media promedio de la emisión a $\lambda_{emi} = 980 \text{ nm}$ para las muestras simplemente dopada con Yb^{3+} , y co-dopadas con $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ con distintas concentraciones de $[\text{Yb}^{3+}]$	205

Tabla A Elementos doblemente reducidos de matriz del ion Eu^{3+} y probabilidad de transición radiativa asociada a la componente dipolar magnética calculada en el vacío ($n = 1$), *ADM0*. 217

1 Introducción

1.1	Motivación.....	2
1.2	Objetivos.....	3
1.3	Estructura de la memoria.....	4
1.4	Bibliografía	7

1.1 Motivación

En la actualidad los sistemas micro- y nano-estructurados están siendo ampliamente estudiados debido a sus potenciales aplicaciones en campos tan diversos como iluminación, biotecnología y biomedicina (marcadores de tejidos, imagen en vivo o *in vitro* de tejidos, administración de fármacos, etc.) [1-11]. Todas estas aplicaciones demandan, en general, el uso de sondas multifuncionales capaces de aportar diversas señales medibles tales como señal luminiscente, acústica y/o magnética [6,12-15].

En relación al material base de la micro- o nano-estructura, en los últimos años existe una búsqueda creciente de materiales dieléctricos que permitan la obtención de este tipo de sondas multifuncionales [5-7,13-16]. A este efecto se siguen desarrollando estrategias de preparación, que abarcan desde métodos puramente físicos (estrategias *top-down*) a métodos denominados de “química blanda” (conocidos como *bottom-up*) [7,9,17], a fin de obtener partículas cada vez más complejas, con un mayor grado de homogeneidad y capaces de aportar mejores señales [13,14,18,19].

Si bien existen distintas aproximaciones para la obtención de señal luminiscente, la activación del material con iones lantánidos, o una combinación de estos, despierta un fuerte interés ya que ofrece la posibilidad de generar radiación en diversas zonas del espectro electromagnético [10,15,20-22]. En este sentido es particularmente interesante la obtención de emisión en la zona visible, ya sea a partir de una conversión ultravioleta – visible (UV – VIS, mecanismos de tipo stokes o *down-conversion*) o mediante una conversión infrarrojo – visible (IR – VIS, mecanismos de tipo anti-stokes o *up-conversion*).

Las principales ventajas de las micro- y nano-estructuras dieléctricas activadas con iones lantánidos frente a otros materiales luminiscentes, como por ejemplo puntos cuánticos o colorantes orgánicos, son sus menores costes de fabricación, su alta resistencia química y térmica, su elevada fotoestabilidad, baja toxicidad, y su versatilidad [23-25]. Sin embargo, la estrategia empleada para su obtención y la concentración de iones activos resultan ser factores esenciales que condicionan en gran medida la morfología, el tamaño y la estructura de la partícula final e incluso pueden afectar a las propiedades luminiscentes del material [1-30].

1.2 Objetivos

El objetivo final de la presente tesis doctoral ha sido la caracterización óptica de micro- y nano-fósforos capaces de generar señal luminiscente en la zona visible del espectro electromagnético.

Se han seleccionado dos tipos de materiales activados con tierras raras y fonones de energía muy distinta. Por un lado el NaGdF_4 , fluoruro con un fonón de baja energía (en torno a 350 cm^{-1}) y Gd^{3+} en su estructura catiónica, susceptible por tanto de generar señal magnética. Por otro lado, fosfatos pertenecientes a la familia $(\text{RE})\text{PO}_4$, donde $\text{RE} = \text{Ce}, \text{La}$, y fonones de energía en el rango $900 - 1100\text{ cm}^{-1}$.

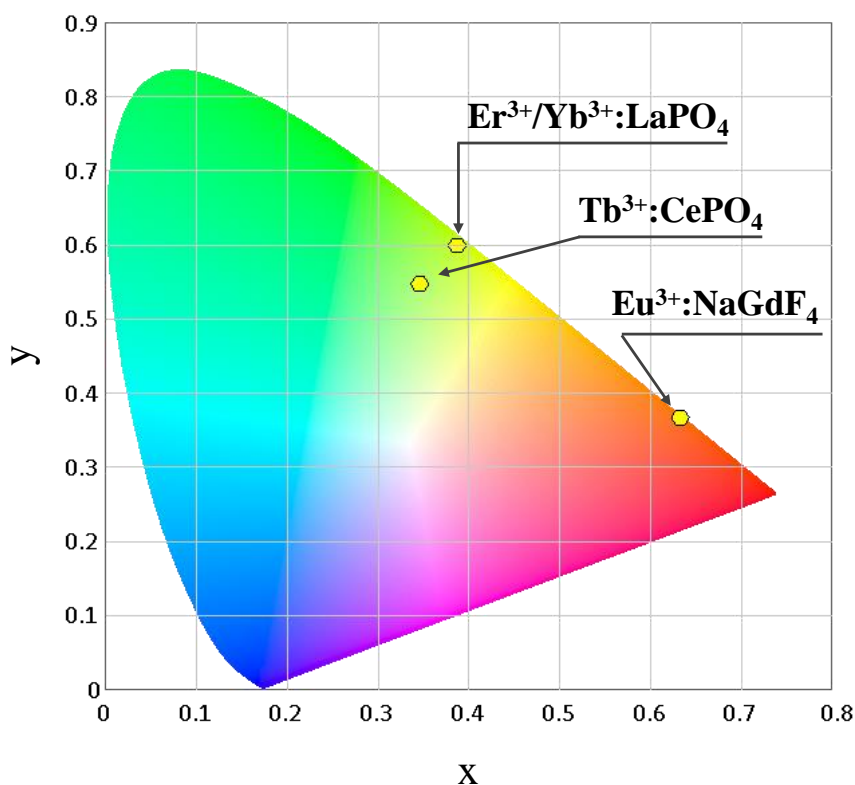


Fig. 1.1 Coordenadas CIE 1931 correspondientes a los espectros de emisión de los micro- y nano-fósforos objeto de estudio en este trabajo (las coordenadas han sido calculadas para el material optimizado).

Entre los distintos iones de tierras raras, se han elegido el Eu^{3+} , el Tb^{3+} y el Er^{3+} como iones activos por ser candidatos idóneos para la obtención de emisión visible. En particular se propone el $\text{Eu}^{3+}:\text{NaGdF}_4$ como fósforo rojo anaranjado, mientras que los

sistemas $\text{Tb}^{3+}:\text{CePO}_4$ y $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}:\text{LaPO}_4$ resultan más eficientes para la obtención de emisión verde amarillenta (véase Fig. 1.1). En cuanto a los procesos involucrados, la emisión visible en los dos primeros casos se debe a una conversión UV – VIS mientras que en el co-dopaje $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ supone una conversión IR – VIS. En todos los casos se ha realizado un estudio en concentración a fin de establecer el rango óptimo de dopante que proporciona la mejor eficiencia.

1.3 Estructura de la memoria

La presente memoria de tesis está organizada en diez capítulos que se agrupan en dos bloques. En el primer bloque se describen los conceptos teóricos que se han considerado necesarios para su interpretación y en el segundo se presentan los principales resultados obtenidos. Finalmente se muestra un resumen de las principales conclusiones obtenidas.

Capítulo 1. Introducción

Corresponde a la presente introducción, donde se describe la motivación y objetivos del trabajo desarrollado.

Capítulo 2. Propiedades generales de los sistemas $\text{Na}(\text{RE})\text{F}_4$ y $(\text{RE})\text{PO}_4$

En este capítulo se presenta un resumen correspondiente a los materiales objeto de estudio en este trabajo, mostrando las principales propiedades de los compuestos $\text{Na}(\text{RE})\text{F}_4$ y $(\text{RE})\text{PO}_4$. Adicionalmente se revisa brevemente las principales estrategias de síntesis usadas habitualmente para la fabricación de estos materiales a escala micro- y nano-métrica.

Capítulo 3. Iones lantánidos

Este capítulo está dedicado a los elementos conocidos como lantánidos. Se muestran algunas de sus características básicas, el método de análisis conocido como Judd-Ofelt (necesario para la caracterización de sus propiedades radiativas básicas) así como una breve descripción de los procesos de transferencia de energía entre estos tipos de iones.

Capítulo 4. Técnicas experimentales

En este capítulo se detallan las fuentes de excitación, equipos de medida y montajes experimentales empleados. Adicionalmente, se describe la técnica de calibración empleada para obtener la respuesta experimental de los distintos equipos.

Capítulo 5. Síntesis y morfología de los micro- y nano-materiales luminiscentes

En este capítulo se describen las estrategias utilizadas para sintetizar los micro- y nano-fósforos objeto de estudio así como sus propiedades morfológicas básicas.

Capítulo 6. $\text{Eu}^{3+}:\text{NaGdF}_4$ como fósforo emisor rojo

Las propiedades espectroscópicas básicas de las nano-partículas de $\text{Eu}^{3+}:\text{NaGdF}_4$ son presentadas en este capítulo. En particular, se describe el solapamiento espectral que tiene lugar en absorción y en emisión, y se propone una técnica de análisis que permite aislar las bandas de emisión procedentes de los multipletes $^5\text{D}_1$ y $^5\text{D}_0$, que se encuentran fuertemente solapados en el rango visible.

Capítulo 7. Análisis Judd-Ofelt del sistema $\text{Eu}^{3+}:\text{NaGdF}_4$

Se presenta aquí el análisis Judd-Ofelt llevado a cabo en el sistema $\text{Eu}^{3+}:\text{NaGdF}_4$. Se muestra la viabilidad de realizar dicho análisis por medio de dos métodos: utilizando el espectro de emisión los espectros de emisión y utilizando el espectro de absorción. En ambos casos, la técnica estándar ha sido ligeramente modificada a fin de adaptarla a las dimensiones nano-métricas de estas muestras.

Capítulo 8. Transferencia de energía en el sistema $\text{Eu}^{3+}:\text{NaGdF}_4$

Este capítulo continúa con el estudio espectroscópico del sistema $\text{Eu}^{3+}:\text{NaGdF}_4$, centrándose ahora en los efectos provocados por el incremento de la concentración de Eu^{3+} . En particular se analizan los procesos de interacción ion-ion y se realiza una caracterización macroscópica de dichos procesos de transferencia de energía.

Capítulo 9. $\text{Tb}^{3+}:\text{CePO}_4$ como fósforo emisor verde

En este capítulo se presenta la caracterización óptica de los fósforos de $\text{Tb}^{3+}:\text{CePO}_4$, en el que el ion Ce^{3+} , catión constitucional, es capaz de transferir eficientemente la excitación UV al ion Tb^{3+} responsable de la emisión verde. Se ha analizado el efecto de

la concentración de iones Tb^{3+} en las propiedades luminiscentes e investigado cómo éstas se ven afectadas por el método de calentamiento utilizado en el proceso de síntesis.

Capítulo 10. $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}:\text{LaPO}_4$ como fósforo emisor verde

En la primera parte de este capítulo se presenta la viabilidad de mejorar el rendimiento luminiscente del sistema $\text{Er}^{3+}:\text{LaPO}_4$ mediante tratamientos de calcinación posteriores al proceso de síntesis, estableciéndose el rango de temperatura idóneo que optimiza el rendimiento luminiscente de estos fósforos. La segunda parte del capítulo se centra en el estudio del sistema co-dopado $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}:\text{LaPO}_4$, en particular, en la estudio de los mecanismos responsables de la conversión energética IR - VIS que da lugar a la emisión verde.

1.4 Bibliografía

- [1] R.P. Rao, D.J. Devine, *Journal of Luminescence* 87-89 (2000) 1260.
- [2] S. Ye, F. Xiao, Y.X. Pan, Y.Y. Ma, Q.Y. Zhang, *Materials Science and Engineering: R: Reports* 71 (2010) 1.
- [3] Y. Liu, D. Tu, H. Zhu, E. Ma, X. Chen, *Nanoscale* 5 (2013) 1369.
- [4] Z. Gu, L. Yan, G. Tian, S. Li, Z. Chai, Y. Zhao, *Advanced Materials* 25 (2013) 3758.
- [5] S. Rodriguez-Liviano, F.J. Aparicio, A.I. Becerro, J. García-Sevillano, E. Cantelar, S. Rivera, Y. Hernández, J.M. de la Fuente, M. Ocaña, *Journal of Nanoparticle Research* 15 (2013) 1402.
- [6] N.O. Nunez, S. Rivera, D. Alcantara, J.M. de la Fuente, J. Garcia-Sevillano, M. Ocana, *Dalton Transactions* 42 (2013) 10725.
- [7] N.O. Nuñez, M. García, J. García-Sevillano, S. Rivera-Fernández, J.M. de la Fuente, M. Ocaña, *European Journal of Inorganic Chemistry* 2014 (2014) 6075.
- [8] A.J. Fernández-Carrión, M. Ocaña, J. García-Sevillano, E. Cantelar, A.I. Becerro, *The Journal of Physical Chemistry C* 118 (2014) 18035.
- [9] N.O. Nuñez, P. Zambrano, J. García-Sevillano, E. Cantelar, S. Rivera-Fernández, J.M. de la Fuente, M. Ocaña, *European Journal of Inorganic Chemistry* 2015 (2015) 4546.
- [10] Yong I. Jeon, L. Krishna Bharat, J.S. Yu, *Journal of Luminescence* 166 (2015) 93.
- [11] B. Zhou, B. Shi, D. Jin, X. Liu, *Nat Nano* 10 (2015) 924.
- [12] L.W. Yang, Y.Y. Zhang, J.J. Li, Y. Li, J.X. Zhong, P.K. Chu, *Nanoscale* 2 (2010) 2805.
- [13] A.I. Becerro, D. González-Mancebo, E. Cantelar, F. Cussó, G. Stepien, J.M. de la Fuente, M. Ocaña, *Langmuir* 32 (2016) 411.
- [14] M. Laguna, N.O. Nunez, V. Rodriguez, E. Cantelar, G. Stepien, M.L. Garcia, J.M. de la Fuente, M. Ocana, *Dalton Transactions* 45 (2016) 16354.
- [15] D. Gonzalez-Mancebo, A.I. Becerro, E. Cantelar, F. Cusso, A. Briat, D. Boyer, M. Ocana, *Dalton Transactions* 46 (2017) 6580.
- [16] H. Groult, J. Ruiz-Cabello, J. Pellico, A.V. Lechuga-Vieco, R. Bhavesh, M. Zama, E. Almarza, I. Martín-Padura, E. Cantelar, M.P. Martínez-Alcázar, F. Herranz, *Bioconjugate Chemistry* 26 (2015) 153.
- [17] J. Park, J. Joo, S.G. Kwon, Y. Jang, T. Hyeon, *Angewandte Chemie International Edition* 46 (2007) 4630.
- [18] T. Maldiney, A. Lecointre, B. Viana, A. Bessière, M. Bessodes, D. Gourier, C. Richard, D. Scherman, *Journal of the American Chemical Society* 133 (2011) 11810.
- [19] N. Nuñez, J. Sabek, J. García-Sevillano, E. Cantelar, A. Escudero, M. Ocaña, *European Journal of Inorganic Chemistry* 2013 (2013) 1301.

-
- [20] Y.I. Jeon, L.K. Bharat, J.S. Yu, *Journal of Alloys and Compounds* 649 (2015) 531.
- [21] V. Kale, M. Lastusaari, J. Holsa, T. Soukka, *RSC Advances* 5 (2015) 35858.
- [22] S. Saha, S. Das, U.K. Ghorai, N. Mazumder, D. Ganguly, K.K. Chattopadhyay, *The Journal of Physical Chemistry C* 119 (2015) 16824.
- [23] L. Wang, R. Yan, Z. Huo, L. Wang, J. Zeng, J. Bao, X. Wang, Q. Peng, Y. Li, *Angewandte Chemie International Edition* 44 (2005) 6054.
- [24] W. Feng, T. Wee Beng, Z. Yong, F. Xianping, W. Minquan, *Nanotechnology* 17 (2006) R1.
- [25] J. Shen, L.-D. Sun, C.-H. Yan, *Dalton Transactions* (2008) 5687.
- [26] A.J. Fernández-Carrión, M. Allix, M. Ocaña, J. García-Sevillano, F. Cusso, A.N. Fitch, E. Suard, A.I. Becerro, *Inorganic Chemistry* 52 (2013) 13469.
- [27] A.J. Fernández-Carrión, M. Ocaña, P. Florian, J. García-Sevillano, E. Cantelar, A.N. Fitch, M.R. Suchomel, A.I. Becerro, *The Journal of Physical Chemistry C* 117 (2013) 20876.
- [28] J. García-Sevillano, E. Cantelar, F. Cussó, M. Ocaña, *Optical Materials* 41 (2015) 104.
- [29] J. García-Sevillano, E. Cantelar, A. Justo, M. Ocaña, F. Cussó, *Materials Chemistry and Physics* 138 (2013) 666.
- [30] E. Martinez-Castro, J. García-Sevillano, F. Cussó, M. Ocaña, *Journal of Alloys and Compounds* 619 (2015) 44.

2 Propiedades generales de los sistemas Na(RE)F_4 y $(\text{RE})\text{PO}_4$

2.1	Introducción.....	10
2.2	Fluoruros complejos Na(RE)F_4 ($\text{RE} = \text{Y, Gd}$).....	10
2.2.1	Estructura cristalina	11
2.2.2	Propiedades ópticas	15
2.2.3	Métodos de síntesis más comunes	16
2.3	Fosfatos $(\text{RE})\text{PO}_4$	16
2.3.1	Estructura cristalina	18
2.3.2	Propiedades ópticas	23
2.3.3	Métodos de síntesis más comunes	25
2.4	Bibliografía	26

2.1 Introducción

En este capítulo se presenta un pequeño resumen de las principales propiedades de los fluoruros complejos de tierras raras, Na(RE)F_4 , y de los fosfatos de tierras raras, $(\text{RE})\text{PO}_4$, materiales que han sido objeto de estudio en el presente trabajo. Se incluye además una breve revisión de las principales estrategias de síntesis química empleadas para la obtención de estos materiales a nivel nanométrico.

2.2 Fluoruros complejos Na(RE)F_4 ($\text{RE} = \text{Y, Gd}$)

Los compuestos basados en fluoruros complejos de tierras raras (RE), y en particular con el metal alcalino Na, de la forma Na(RE)F_4 , son compuestos pertenecientes a la serie de los sistemas binarios NaF-(RE)F_3 con proporción 1:1 [1]. Dichos compuestos muestran una serie de propiedades de especial interés para aplicaciones ópticas, como son la baja energía de fonón que presentan, su amplio rango de transparencia óptica (que va desde el infrarrojo medio hasta el ultravioleta de vacío), su alta resistencia a la radiación de onda corta y su alto umbral de daño óptico [2-6]. De esta forma, los iones lantánidos, como centros activos en estas matrices basadas en fluoruros, muestran en general bajas probabilidades de relajación multifonónica, dando lugar a altas eficiencias cuánticas luminiscentes en un amplio rango espectral [7,8]; en consecuencia, despiertan un especial interés como candidatos para obtener señal luminiscente mediante procesos de conversión de energía tanto a longitudes de onda más cortas (*up-conversion*, UC), como a longitudes de onda más largas (*down-conversion*, DC) [9-13].

Hasta la fecha, los nano-cristales de Na(RE)F_4 dopados con iones lantánidos son de los sistemas nanométricos más ampliamente investigados para aplicaciones de conversión de energía IR - VIS y/o UV - VIS [11,14-16]. Estos fósforos UC y DC, encuentran aplicaciones en campos tan diversos como láseres de estado sólido [17], telecomunicaciones basadas en fibras ópticas [17,18], iluminación [19,20], pantallas de plasma y lámparas fluorescentes libres de mercurio [15,21], aplicaciones biológicas y biomédicas como marcación de tejidos (bioimagen *invitro* e *invivo*), terapia fotodinámica, etc. [12-14,22-26], incluso se ha investigado su utilización para incrementar la eficiencia de conversión en células fotovoltaicas [27,28].

Desde un punto de vista puramente luminiscente, de las aplicaciones para la conversión de energía, los compuestos Na(RE)F_4 en fase hexagonal resultan de especial interés, mostrando mayores eficiencias que sus equivalentes en fase cúbica [15,29-33].

En particular, el NaYF_4 en fase hexagonal co-dopado con Yb^{3+} y Er^{3+} o Tm^{3+} muestra una de las mayores eficiencias cuánticas luminiscentes reportadas para la generación de emisión visible en la zona espectral verde y azul mediante procesos de conversión energética IR - VIS [34].

2.2.1 Estructura cristalina

Los fluoruros complejos Na(RE)F_4 son estables en dos fases cristalinas bien diferenciadas: la fase cúbica y la fase hexagonal también denominadas fase α y β , respectivamente. Si bien ambas fases cristalinas no se encuentran en la naturaleza, la fase cúbica es isomorfa a la fluorita (CaF_2) y pertenece al grupo espacial $Fm\bar{3}m$, mientras que la fase hexagonal es *similar* a la gagarinita (NaCaYF_6), correspondiente al grupo espacial $P6_3/m$ [6].

La fase cúbica, $\alpha\text{-Na(RE)F}_4$, es una fase de alta temperatura y es metaestable en condiciones normales, mientras que la fase hexagonal, $\beta\text{-Na(RE)F}_4$, es una fase de baja temperatura y termodinámicamente estable [1,34,35]. No obstante, hay una ligera tendencia a cristalizar en la fase cúbica preferentemente en los materiales con tierras raras con menor radio iónico (iones lantánidos con mayor peso atómico, como el Yb^{3+} y el Lu^{3+}), mientras que los iones de mayor radio iónico (lantánidos ligeros como el La^{3+} o el Ce^{3+}) favorecen la formación de la estructura hexagonal exclusivamente [1,35,36]. Adicionalmente se ha indicado que al reducirse las dimensiones físicas de las partículas, la alta tensión superficial puede promover una transformación de fase desde la anisótropa hexagonal a la isotrópica cúbica [36,37].

La asignación de un grupo espacial a la fase estable a temperatura ambiente ha sido ampliamente debatida para los distintos miembros de la familia Na(RE)F_4 . A parte de una primera interpretación de la estructura como trigonal con simetría espacial $P321$ [38], ha existido controversia con la asignación a los distintos compuestos de la estructura hexagonal correspondiente a los grupos $P6_3/m$ o $P\bar{6}$ [2,30,39-42]. Dichas estructuras dan lugar a difractogramas policristalinos análogos debido a la similitud de

las estructuras, la simetría $P6_3/m$ tiene una estructura muy próxima a $P\bar{6}$, con la misma posición de seis iones F^- por celda unidad, pero con diferencias en la distribución de los distintos cationes en las posiciones cristalográficas, así como en el grado de orden-desorden de la estructura [30]. No obstante, según Burns, no se puede descartar que el grado de aleatoriedad que diferencia ambas estructuras esté relacionado con el proceso de síntesis, por lo que ajustando dicho proceso se podría obtener toda la familia de compuestos en ambas formas [40]. Cabe mencionar que medidas más detalladas, llevadas a cabo en monocristales, han establecido que todos los materiales de la familia $Na(RE)F_4$ son isoestructurales, y se corresponden con la estructura del grupo espacial $P\bar{6}$ [2,42,43]. Adicionalmente, Grzechnik et al. han investigado las transiciones de fase a altas presiones, encontrando que la estructura $P\bar{6}$ se mantiene hasta presiones de 20 GPa, por encima de la cual los fenómenos de orden-desorden inducidos por la presión producen la transformación a la estructura con simetría $P6_3/m$ [42].

Los parámetros de red dependen suavemente del catión de tierra rara que constituye el material. En general, se aprecia una ligera reducción al aumentar el número atómico relacionada con la contracción lantánida; es decir, con la disminución progresiva del radio iónico de los distintos elementos de la serie al aumentar en número de electrones en el orbital 4f.

En la Fig. 2.1 se muestra la celda unidad y la estructura cristalina del β - $NaYF_4$ hexagonal, grupo espacial $P\bar{6}$ [42], y del α - $NaYF_4$ cúbico, grupo espacial $Fm\bar{3}m$ [35]. La celda unidad de la fase hexagonal (con simetría $P\bar{6}$), Fig. 2.1(a), contiene 3/2 veces la fórmula unidad $NaYF_4$, es decir, está compuesta por 6 iones F^- , 1,5 iones Na^+ y 1,5 iones Y^{3+} [6]. En esta estructura existen tres posiciones cristalográficas catiónicas (señaladas en la figura): la posición $1a$ que es ocupada por iones Y^+ , la posición $1f$ ocupada aleatoriamente con igual probabilidad por iones Y^+ e iones Na^+ , y la posición $2h$ que es ocupada generalmente por iones Na^+ (aunque es posible encontrar una pequeña cantidad de iones lantánidos en esta posición, como se ha reportado para el $NaEuF_4$ [41]) con un factor de ocupación del 50% [40]. Como se muestra en la Fig. 2.1(b), los iones en las posiciones $1a$ y $1f$ se encuentran en coordinación nueve, rodeados por iones F^- en un arreglo regular en forma de “tricapped trigonal prisms”, y con una simetría puntual C_{3h} ; mientras que los iones Na^+ en la posición $2h$ muestran una simetría puntual C_3 y se encuentran coordinados con seis iones F^- formando un octaedro irregular [2]. Los poliedros relacionados con las tres posiciones mencionadas, se apilan

compartiendo planos formados por tres iones F^- , de esta forma se colocan en columnas a lo largo de la dirección c para constituir la estructura cristalina, véase la Fig. 2.1(c). Este agrupamiento en la dirección c se realiza de forma desordenada, intercalando aleatoriamente los iones Y^{3+} y Na^+ en la posición $1f$, y los iones Na^+ y las vacantes en la posición $2h$ [43].

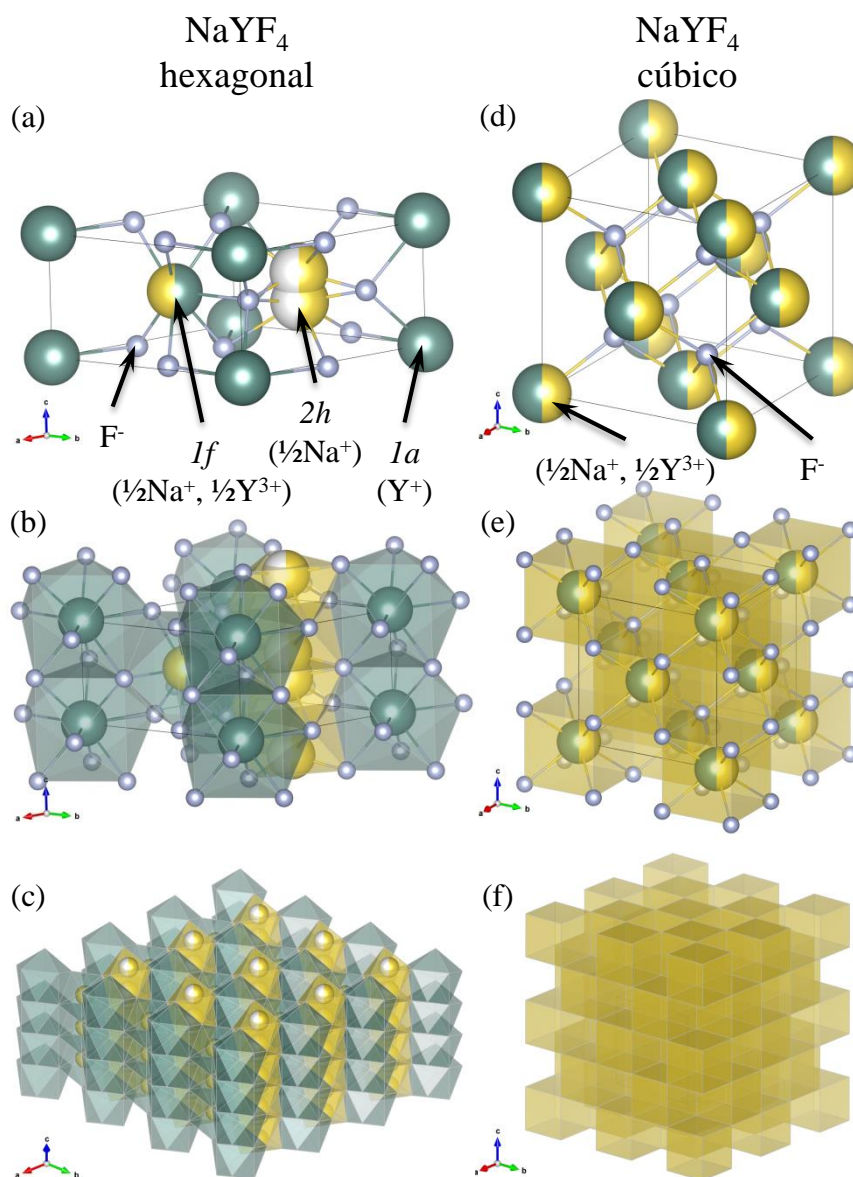


Fig. 2.1 Estructura cristalina de NaYF_4 hexagonal (a - c), y de NaYF_4 cúbico (d - f). La representación se ha realizado por medio del programa VESTA 3.4 [44].

Los valores obtenidos para los parámetros de red de la fase hexagonal ($\beta\text{-Na}(\text{RE})\text{F}_4$) están en el rango $a = 6,16 \text{ \AA} - 5,91 \text{ \AA}$ y $c = 3,82 \text{ \AA} - 3,46 \text{ \AA}$, donde los valores máximos y mínimos corresponden a los valores del NaLaF_4 y NaLuF_4 respectivamente [1].

Los compuestos en fase cúbica α -Na(RE)F₄, como se ha mencionado, son isomorfos a la fluorita (CaF₂) y presentan la simetría espacial $Fm\bar{3}m$ [8,35]. Como se muestra en la Fig. 2.1(d), la celda unidad de la red cúbica, correspondiente al α -NaYF₄, está formada por ocho iones F⁻, dos iones Na⁺ y dos iones Y³⁺; es decir, por dos moléculas de NaYF₄. En este caso, hay una única posición catiónica, con simetría puntual O_h [8], en la que se intercalan aleatoriamente iones Na⁺ e iones Y³⁺ con igual probabilidad. Ambos cationes se encuentran coordinados por ocho iones F⁻ formando un cubo, véase la Fig. 2.1(e). Adicionalmente, por cada cubo de iones F⁻ con un catión en su centro hay otro cubo que se encuentra vacío, como el que se encuentra en el centro de la celda unidad [1]. Los cubos con un catión en su centro se unen entre sí compartiendo aristas, de modo que cada cubo está en contacto con otros doce. La estructura se compone de cubos con catión y cubos vacíos que se alternan a lo largo de las tres direcciones principales (que son direcciones equivalentes debido a las propiedades de simetría de la red) como se puede ver en la Fig. 2.1(f).

En este caso, al igual que en la fase β , los parámetros de red dependen suavemente de la contracción lantánida, tomando valores en el rango: $a = 5,71\text{\AA} - 5,42\text{\AA}$, los valores máximo y mínimo corresponden al NaPrF₄ y al NaLuF₄ respectivamente [1].

Como se ha mencionado, la fase hexagonal es termodinámicamente estable en condiciones de presión y temperatura ambiente, mientras que la fase cúbica es una fase de alta temperatura, y es metaestable en condiciones normales. Thoma et al. han estudiado el diagrama de fases de los sistemas NaF-(RE)F₃ en el rango de temperaturas de 300 - 1300°C [1], en el caso de los compuestos Na(RE)F₄ se obtuvo que a temperaturas bajas todos se encuentran en la fase hexagonal, la cual se transforma en la fase cúbica (Salvo para NaLaF₄ y NaCeF₄) a temperaturas superiores a 530-800°C, dependiendo de la tierra rara en cuestión (los valores mínimo y máximo del intervalo corresponden al NaLuF₄ y al NaPrF₄ respectivamente). No obstante, es posible seleccionar la fase cristalina en el proceso de síntesis variando la concentración de precursores del catión lantánido. En particular se ha demostrado que es posible obtener la fase cúbica en presencia de un exceso de iones lantánidos, mientras que la fase hexagonal se ve favorecida en condiciones estequiométricas [8]. También se ha indicado, en el caso de NaGdF₄, que un exceso de F⁻ favorece la formación de la fase hexagonal [15].

De forma general, las técnicas convencionales para controlar la cristalización de nanopartículas con la fase cristalina y el tamaño bien definidos, imponen un control estricto sobre un conjunto de variables experimentales, tales como la naturaleza del solvente, la temperatura, el tiempo de reacción y la concentración de precursores [7,15,36,45]. Por ejemplo, temperaturas de reacción suficientemente altas y tiempos prolongados de tratamiento térmico favorecen la formación de la fase hexagonal [46], si bien provocan una agregación significativa de partículas o un aumento del tamaño de cristal [25,36,47].

2.2.2 Propiedades ópticas

Los fluoruros complejos pertenecientes a la familia $\text{Na}(\text{RE})\text{F}_4$, presentan una amplia ventana de transparencia [4] que se extiende desde el infrarrojo medio hasta el ultravioleta de vacío ($\lambda < 200 \text{ nm}$).

Los cristales de $\text{Na}(\text{RE})\text{F}_4$ en la fase hexagonal son materiales uniáxicos positivos, con unos índices de refracción ordinario y extraordinario que varían suavemente en función del radio iónico de la tierra rara. Así, para $\text{RE} = \text{La} - \text{Er}$, el valor del índice ordinario está en el rango $n_o = 1,478 - 1,501$ mientras que el índice extraordinario se sitúa en torno a $n_e = 1,505 - 1,531$ para la longitud de onda de una lámpara de sodio, $\lambda_{\text{Na}} = 589 \text{ nm}$ [35]; los valores mínimo y máximo corresponden al NaErF_4 y al NaPrF_4 , respectivamente.

En el caso de la fase cúbica, los cristales de $\text{Na}(\text{RE})\text{F}_4$ son materiales isótropos y, en consecuencia, presentan un único valor de índice de refracción. Los valores reportados a $\lambda_{\text{Na}} = 589 \text{ nm}$ para NaYF_4 , NaErF_4 y NaYbF_4 son $n = 1,438, 1,452$ y $1,458$ respectivamente [35].

Cabe mencionar, que en el caso de NaGdF_4 en fase hexagonal, material de interés en este trabajo, los únicos valores reportados para sus índices de refracción ordinario y extraordinario son $n_o = 1,488$ y $n_e = 1,512$ respectivamente [35], para la longitud de onda $\lambda_{\text{Na}} = 589 \text{ nm}$.

2.2.3 Métodos de síntesis más comunes

En la actualidad es posible encontrar gran variedad de estrategias de síntesis sencillas para obtener nano-partículas luminiscentes basadas en Na(RE)F_4 activadas con iones lantánidos [48]. En particular, se ha propuesto una amplia variedad de rutas de síntesis tales como la descomposición térmica, la co-precipitación a alta temperatura, la síntesis hidro- y solvo-termal, el procedimiento sol-gel, el intercambio catiónico y la síntesis basada en líquido iónico [48,49].

Los compuestos de la familia Na(RE)F_4 han sido obtenidos tradicionalmente por el método de reacción de estado sólido a partir de la mezcla estequiométrica de los fluoruros de partida, NaF y $(\text{RE})\text{F}_3$, calentada a alta temperatura [50]. Sin embargo este método no resulta adecuado para la obtención de nano-partículas [51], además se ha de realizar en atmosfera inerte para evitar la incorporación de oxígeno en la estructura lo que dificulta el proceso [52].

Los procesos de síntesis más utilizados en la actualidad para la obtención de nano-cristales monodispersos y uniformes de Na(RE)F_4 de alta calidad son la descomposición térmica y la co-precipitación [16,45,48]. En particular, el método de co-precipitación resulta especialmente sencillo y conveniente para la obtención de estos nano-cristales debido a la baja solubilidad que presentan, tanto en soluciones acuosas como orgánicas. Adicionalmente, el control del tamaño y la morfología parece mejorar si el proceso se lleva a cabo en disolventes de punto de ebullición alto. Por estos motivos el método de co-precipitación es a día de hoy uno de los más utilizados para la obtención de nano-partículas luminiscentes de alta eficiencia basadas en Na(RE)F_4 dopados con iones lantánidos [14,49,51].

En relación a los procesos de síntesis hidro- y solvo-termal, es preciso indicar que permiten obtener fases altamente cristalinas empleando temperaturas menores [5,7,32,45,48,49].

2.3 Fosfatos $(\text{RE})\text{PO}_4$

Los fosfatos de tierras raras, $(\text{RE})\text{PO}_4$, presentan una serie de propiedades que los convierten en candidatos interesantes para el desarrollo de nano-fósforos

luminiscentes. Entre estas propiedades cabe destacar su una elevada estabilidad química, su baja toxicidad y, en general, su altos rendimientos luminiscentes [53,54]. La activación de estos materiales con iones lantánidos ha permitido la sintonización de sus propiedades ópticas y luminiscentes en distintos rangos espectrales de interés en aplicaciones biomédicas [23,55,56] y/o el desarrollo de dispositivos fotónicos [57,58]. Tradicionalmente han sido empleados como fósforos en sistemas tricromáticos tales como lámparas fluorescentes y monitores en color [59-62].



Fig. 2.2 Imágenes de diversos minerales de fosfato de tierras raras: (a) CePO_4 monacita-(Ce) [63], (b) YPO_4 xenotima-(Y) [64], (c) $\text{CePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ rabdofana-(Ce) [65], (d) $\text{YPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ churchita-(Y) [66].

Los fosfatos se encuentran en la naturaleza en dos formas minerales principalmente: la monacita y, en menor medida, la xenotima [67]. Excepcionalmente, existen otros minerales como la rabdofana (*rhabdophane*, con La, Ce, Nd..., $\text{REPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, con $0,5 \leq n \leq 1,5$) o churchita (*churchite*, con Y..., $\text{YPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) en los que se incluyen una cierta cantidad de moléculas de agua en la estructura cristalina. En la Fig. 2.2 se

muestran varios minerales de (R.E.)PO₄. Estos minerales se diferencian en la estructura cristalina y en los elementos de las tierras raras que incorporan. Son minerales de origen ígneo y metamórfico que suelen encontrarse en forma de granos detríticos en rocas sedimentarias [67] y constituyen una de las principales fuentes de extracción de los elementos lantánidos en la naturaleza, si bien pueden presentar importantes cantidades de otros elementos como el torio y el uranio [68].

En el caso de la monacita y de la rabdofana se incorporan preferentemente los elementos de los lantánidos denominados ligeros, que abarcan desde el lantano hasta el gadolinio, los cuales presentan un mayor radio iónico. Adicionalmente, la monacita puede incorporar una cierta proporción de torio junto a pequeñas cantidades de uranio, encontrándose en estos casos que los minerales son radiactivos. En el caso de los minerales de rabdofana (LnPO₄ · nH₂O, Fig. 2.2(c)) se incorporan moléculas de agua como entidad de coordinación en la estructura cristalina, modificando la fase cristalina.

Los iones lantánidos denominados pesados, que van desde el terbio hasta el lutecio junto al itrio y al escandio (los cuales muestran un menor radio iónico), cristalizan preferentemente en los minerales denominados xenotima (Fig. 2.2(b)). Los principales minerales que se encuentran de forma natural son los relacionados con el itrio (xenotima-(Y)) y el iterbio (xenotima-(Yb)) [69,70], junto a otros relacionados con escandio (ScPO₄) denominado pretulita [71]. Adicionalmente, se pueden encontrar como el mineral churchita (YPO₄ · 2H₂O, Fig. 2.2(d)) que incorpora en su estructura moléculas de agua.

2.3.1 Estructura cristalina

Los fosfatos de tierras raras se pueden dividir en dos subgrupos estructurales atendiendo al tipo de ion lantánido presente en su estructura catiónica. Así, el primero de ellos involucra la presencia de lantánidos ligeros (*light rare earth element*, LREE, englobando desde el lantano hasta el gadolinio). Estos compuestos son dimórficos y pueden cristalizar en el sistema cristalino monoclinico, tipo monacita [72], o en el hexagonal, tipo rabdofana [73].

El segundo subgrupo engloba los elementos lantánidos pesados (*heavy rare earth elements*, HREE, abarcando desde el terbio al lutecio, junto al itrio y al escandio). Estos fosfatos cristalizan preferentemente en el sistema tetragonal tipo xenotima, que es

isoestructural con el circón [69,70,72], si bien se pueden encontrar con otras estructuras cristalinas como la hexagonal (tipo rabdofana, [74,75]), la monoclinica (tipo churchita o Weinschenkite [75-77]), o puntualmente como la ortorrómbica que se encuentra para el DyPO_4 [78], o ScPO_4 [60].

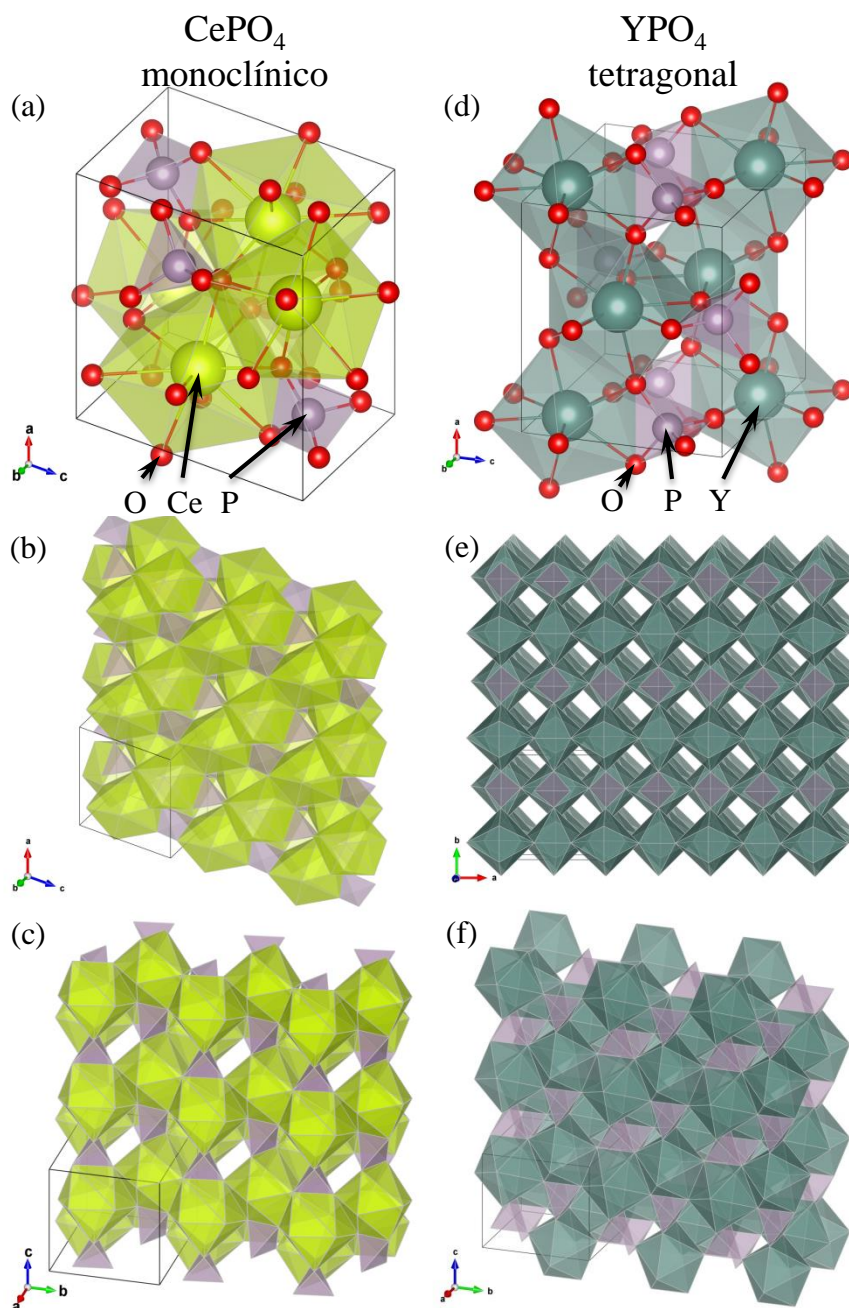


Fig. 2.3 Estructura cristalina de CePO_4 monoclinico tipo monacita (a - c), y de YPO_4 tetragonal tipo xenotima (d - f) [72]. La representación se ha realizado por medio del programa VESTA 3.4 [44].

En el caso de los elementos intermedios de la serie lantánida (Gd, Tb, Dy), el límite entre las dos series resulta ser fuertemente dependiente de la ruta de síntesis química,

de los tratamientos térmicos realizados a las muestras, o incluso de los precursores empleados en la síntesis [54]. Por ejemplo, el TbPO_4 y el DyPO_4 pueden encontrarse con estructura tipo monacita [79], tipo xenotima [70], o tipo rabdofana [74]; igual que en el caso del gadolinio, que puede cristalizar en las fases hexagonal y monoclinica (como los elementos ligeros de tierras raras) [72,80], o en la tetragonal tipo xenotima [81].

Por otro lado, se puede distinguir entre las estructuras cristalinas de los compuestos anhidros, sin presencia de moléculas de agua en la estructura cristalina, $(\text{RE})\text{PO}_4$, que corresponden a las fases tipo monacita y tipo xenotima; y las correspondientes a los compuestos hidratados, $(\text{RE})\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, con $0,5 \leq n \leq 3$, que corresponden a las fases tipo rabdofana, tipo churchita, o tipo xenotima hidratada [60,75,78,82], en las cuales se encuentran una cierta cantidad n de moléculas de agua como entidad de coordinación (o en posiciones intersticiales), las cuales permiten la estabilización de la estructura cristalina [67,73].

En la Fig. 2.3 se muestra la celda unidad y varias vistas de la estructura cristalina del CeP_4 monoclinico (tipo monacita) y del YPO_4 tetragonal (tipo xenotima), los datos de las estructuras se han tomado de [72]. Los compuestos con estructura tipo monacita cristalizan en una red monoclinica con simetría espacial $P2_1/n$. Los parámetros de red varían dependiendo del elemento lantánido, mostrando una ligera reducción al avanzar en la serie lantánida (relacionada con la contracción de los iones lantánidos), y presentan unos valores en torno a $a = 6,83 \text{ \AA} - 6,64 \text{ \AA}$, $b = 7,02 \text{ \AA} - 6,84 \text{ \AA}$, y $c = 6,50 \text{ \AA} - 6,33 \text{ \AA}$, con unos ángulos $\alpha = \beta = 90^\circ$, y $\gamma = 103,27^\circ - 103,98^\circ$ que corresponden a los valores del LaPO_4 y GdPO_4 respectivamente [72]. En todos los casos el fosforo se presenta en coordinación 4, estando rodeado por cuatro oxígenos formando un tetraedro (PO_4) sin estar conectados entre sí, mientras que los elementos ligeros de tierras raras (LREE) están coordinados por nueve átomos de oxígeno en un arreglo irregular (LREEO_9). La celda unidad está formada por 4 tetraedros PO_4 y por 4 poliedros LREEO_9 (4 moléculas de LREEPO_4 por celda unidad) representados en color morado y verde claro respectivamente en la Fig. 2.3(a). Los poliedros LREEO_9 se unen compartiendo aristas que forman cadenas a lo largo de la dirección b , $[010]$, dichas cadenas se unen por medio de tetraedros PO_4 conectados con los poliedros adyacentes; de tal forma que se tienen cadenas formadas por la alternancia de poliedros LREEO_9 y tetraedros PO_4 en la dirección c , $[001]$, y denominadas cadenas poliedro-tetraedro [72]

(Fig. 2.3(c)). Por último, las capas perpendiculares al eje a , (100), se apilan compartiendo aristas entre poliedros LREE_9 , de tal manera que forman cadenas en la dirección [101] (Fig. 2.3(b)) [83].

La estructura tipo xenotima, isoestructural con el circón, está formada por una red tetragonal con simetría espacial $I4_1/amd$. Igual que en el caso de la estructura tipo monacita, los parámetros de red muestran una ligera reducción a medida que aumenta el número atómico del ion lantánido presente en la estructura, teniendo unos valores entre los correspondientes al TbPO_4 y al LuPO_4 : $a = b = 6,93 \text{ \AA} - 6,78 \text{ \AA}$, y $c = 6,06 \text{ \AA} - 5,95 \text{ \AA}$, con unos ángulos $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ [72]. En este caso, los cationes lantánidos (HREE) están coordinados por ocho átomos de oxígeno (HREEO_8) en una disposición más regular, que es conocida como dodecaedro siamés o biesfenoide romo [83]. Igual que en el caso de la estructura tipo monacita, la celda unidad está compuesta por 4 tetraedros y 4 dodecaedros, representados en morado y en verde azulado, véase la Fig. 2.3(d). Los dodecaedros forman cadenas compartiendo aristas a lo largo de la dirección a y de la dirección b (siendo direcciones cristalográficamente equivalentes), de esta forma cada dodecaedro comparte aristas con otros cuatro dodecaedros adyacentes. Estas cadenas se conectan por medio de tetraedros, de tal forma que se tienen cadenas dodecaedro-tetraedro en la dirección c , entre dichas cadenas se encuentran canales desocupados paralelos a la dirección c . En el caso de los compuestos hidratados con estructura tipo xenotima, las moléculas de agua se colocan de forma intersticial en dichos canales.

En la Fig. 2.4 se presenta la celda unidad y varias vistas de la estructura cristalina del CePO_4 hexagonal deshidratado tipo rabdofana [73] (Fig. 2.4(a-c)), y del $\text{YPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ monoclínico tipo churchita [76] (Fig. 2.4(d-f)). La estructura cristalina tipo rabdofana corresponde a una red hexagonal con simetría espacial P6_222 [84]. Como en los casos anteriores los parámetros de red exhiben una reducción al aumentar el número atómico, con valores en torno a: $a = b = 7,08 \text{ \AA} - 6,96 \text{ \AA}$, y $c = 6,47 \text{ \AA} - 6,34 \text{ \AA}$, con unos ángulos $\alpha = \beta = 90^\circ$ y $\gamma = 120^\circ$ [73,85]. En este caso los elementos lantánidos se encuentran en coordinación ocho, rodeados por 8 átomos de oxígeno (LnO_8), con una disposición irregular del tipo dodecaedro siamés.

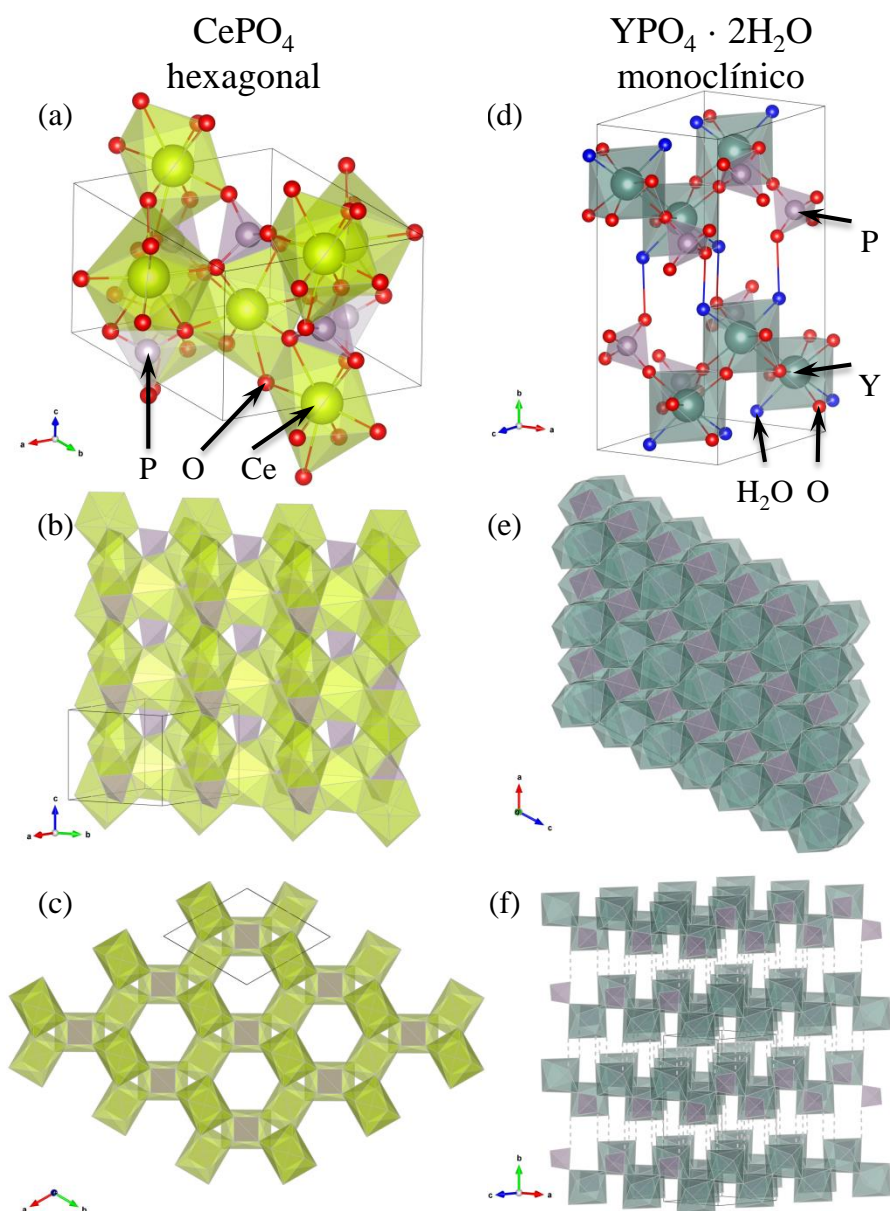


Fig. 2.4 Estructura cristalina del CePO_4 hexagonal deshidratado tipo rabdofana [73] (a-c), y del $\text{YPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ monoclinico tipo churchita [76] (d-f). La representación se ha realizado por medio del programa VESTA 3.4 [44].

La celda unidad está formada por tres moléculas LnPO_4 , formando tres tetraedros y tres dodecaedros como se muestra en la Fig. 2.4(a). Estos dodecaedros se unen formando cadenas escalonadas en la dirección a , $[100]$, y por simetría en las direcciones $[010]$ y $[110]$ (Fig. 2.4(c)), las cuales se conectan en la dirección c por medio de tetraedros PO_4 formando cadenas dodecaedro-tetraedro en dicha dirección (Fig. 2.4(b)). De esta forma se tienen capas paralelas a los planos (100) , (010) , y $(1\bar{1}0)$, las cuales se intersectan para formar grandes canales hexagonales paralelos a la dirección $[001]$ (Fig.

2.4(c)) [83], dichos canales son los encargados de albergar de forma intersticial las moléculas de agua en el caso de tener el compuesto hidratado.

La estructura tipo churchita posee una red cristalina monoclinica con simetría espacial I_2/a . Los parámetros de red correspondientes al compuesto $\text{YPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tienen los valores: $a = 5,578 \text{ \AA}$, $b = 15,006 \text{ \AA}$, y $c = 6,275 \text{ \AA}$, con unos ángulos $\alpha = \gamma = 90^\circ$, y $\beta = 117,83^\circ$ [76]. Los elementos de tierras raras en la estructura tipo churchita presentan una coordinación ocho, rodeados por 6 átomos de oxígeno y dos moléculas de agua ($\text{HREEO}_6(\text{H}_2\text{O})_2$), formando un dodecaedro siamés, similar al de la estructura tipo xenotima, en donde dos de los oxígenos de los vértices del dodecaedro se han sustituido por moléculas de agua. Las moléculas de agua presentan un enlace por puente de hidrógeno con oxígenos del tetraedro PO_4 como se muestra en la Fig. 2.4(d). La celda unidad la conforman cuatro tetraedros y cuatro dodecaedros. Los dodecaedros se unen compartiendo aristas para formar cadenas escalonadas en la dirección [001], mientras que compartiendo aristas con tetraedros se obtienen cadenas tetraedro-dodecaedro en la dirección [101], y compartiendo vértices presentan cadenas en la dirección [100]; de esta forma se obtienen unas densas capas paralelas al plano (010) (ver Fig. 2.4(e)). Estas capas se apilan en la dirección del eje b manteniéndose unidas únicamente por medio de enlaces por puente de hidrógeno, indicados por líneas grises discontinuas en la Fig. 2.4(f) [83].

2.3.2 Propiedades ópticas

Los compuestos tipo monacita son materiales biáxicos positivos, por lo tanto tienen dos ejes ópticos, con un ángulo entre ejes $2V = 10^\circ - 26^\circ$. Presentan tres índices de refracción principales, con valores en torno a: $n_\alpha = 1,770 - 1,793$, $n_\beta = 1,778 - 1,800$, y $n_\gamma = 1,823 - 1,860$ mostrando una dispersión débil [85].

Los materiales tipo xenotima son materiales uniáxicos positivos mostrando dos índices de refracción principales. En el caso de los compuestos correspondientes a los lantánidos Tb - Lu tienen valores comprendidos en los intervalos: $n_o = 1,720 - 1,721$, y $n_e = 1,816 - 1,827$ [85]. De forma más detallada, en la Fig. 2.5 se muestran los índices de refracción en función de la longitud de onda para los compuestos con la estructura tipo xenotima [86]. Como se puede apreciar, para la serie lantánida (LnPO_4 , con $\text{Ln} = \text{Tb} - \text{Lu}$) se obtienen valores muy próximos para los índices de refracción. En el caso del

índice ordinario apenas hay diferencia entre los distintos resultados, mientras que el índice extraordinario presenta una modesta variación. En el caso del ScPO_4 se observan los resultados más altos, tanto para el índice ordinario como para el extraordinario, con una elevada diferencia con los resultados correspondientes a la serie Tb – Lu. Mientras que para el YPO_4 se obtienen los valores menores, estando más próximos al resto de materiales [86].

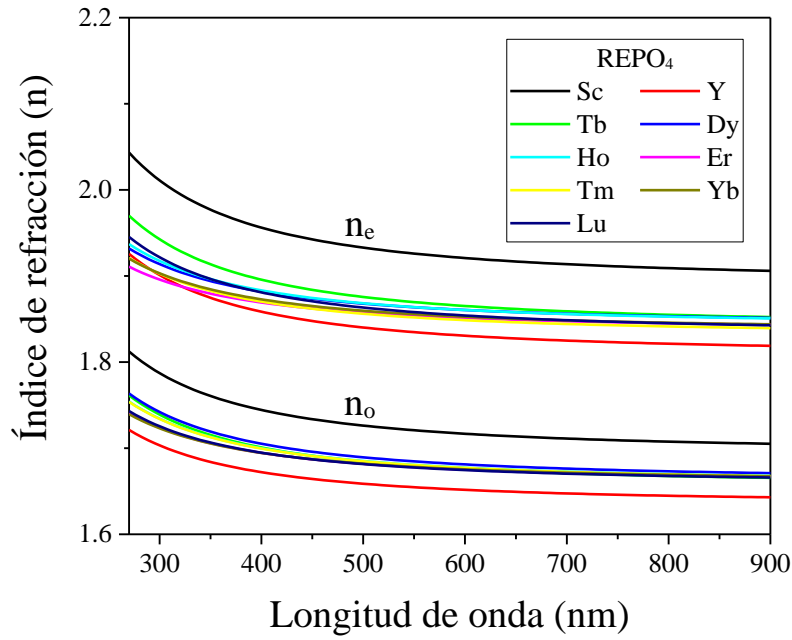


Fig. 2.5 Índices de refracción ordinario (n_o) y extraordinario (n_e) de los compuestos tipo xenotima, datos extraídos de [86].

Los compuestos tipo rabdofana son materiales uniáxicos positivos, con unos índices de refracción ordinario y extraordinario que toman valores comprendidos entre: $n_o = 1,654 - 1,700$, y $n_e = 1,703 - 1,744$ [85]. Por último, los materiales tipo churchita son materiales biáxicos positivos, con un ángulo entre ejes ópticos entre pequeño y mediano, y que muestran una dispersión débil. Los valores de los tres índices de refracción principales son: $n_\alpha = 1,605 - 1,623$, $n_\beta = 1,600 - 1,631$, y $n_\gamma = 1,645 - 1,657$.

Desde un punto de vista de materiales ópticamente activos, los compuestos deshidratados (estructuras tipo monacita y xenotima) presentan un mayor interés, debido a la mayor eficiencia luminiscente que exhiben frente a sus equivalentes hidratados [87,88].

2.3.3 Métodos de síntesis más comunes

La síntesis de $(\text{RE})\text{PO}_4$ nano-estructurado se ha reportado por medio de diversas estrategias tales como métodos en disolución, síntesis coloidal (sol-gel) [89,90], precipitación hidrotérmica [80,81,91-93] o solvotérmica [94,95], la co-precipitación [96], y la síntesis por combustión en solución (*spray pyrolysis*) [62,97].

En la mayoría de las aplicaciones de los materiales nano-estructurados es necesario el control de la morfología, de la composición y de una distribución homogénea de tamaños; siendo deseable controlar dichas propiedades por medio de procesos de síntesis eficientes que sean limpios, económicos y que consuman poca energía. Se ha prestado especial atención a los procesos de síntesis en disolución debido a que cubren dichos requerimientos [53]. No obstante, en estos tipos de síntesis (como la precipitación hidrotérmica) en los que existe presencia de agua (bien como solvente, o como productos de la síntesis) es habitual obtener materiales hidratados con estructuras cristalinas tipo rabdofana, churchita, o xenotima hidratada; si bien, empleando agentes surfactantes, otros solventes, o incluso modificando las concentraciones de precursores, la acidez de la disolución, o aumentando la temperatura de síntesis, es posible sintetizar el material en fases cristalinas deshidratadas como la tipo monacita o la tipo xenotima que son más interesantes para aplicaciones ópticas como se ha mencionado [91,92,94,98,99].

2.4 Bibliografía

- [1] R.E. Thoma, H. Insley, G.M. Hebert, *Inorganic Chemistry* 5 (1966) 1222.
- [2] M.M. Lage, R.L. Moreira, F.M. Matinaga, J.-Y. Gesland, *Chemistry of Materials* 17 (2005) 4523.
- [3] J.F. Suyver, J. Grimm, M.K. van Veen, D. Biner, K.W. Krämer, H.U. Güdel, *Journal of Luminescence* 117 (2006) 1.
- [4] K. Chong, T. Hirai, T. Kawai, S. Hashimoto, N. Ohno, *Journal of Luminescence* 122 (2007) 149.
- [5] M. Banski, A. Podhorodecki, J. Misiewicz, M. Afzaal, A.L. Abdelhady, P. O'Brien, *Journal of Materials Chemistry C* 1 (2013) 801.
- [6] M.M. Lage, F.M. Matinaga, J.-Y. Gesland, R.L. Moreira, *Journal of Applied Physics* 99 (2006) 053510.
- [7] Z. Jing Hui, L. Zhi Hua, S. Ji, W. Leyu, Y. Ruoxue, L. Yadong, *Nanotechnology* 17 (2006) 3549.
- [8] P. Ptacek, H. Schäfer, K. Kömpe, M. Haase, *Advanced Functional Materials* 17 (2007) 3843.
- [9] J.F. Suyver, A. Aebischer, D. Biner, P. Gerner, J. Grimm, S. Heer, K.W. Krämer, C. Reinhard, H.U. Güdel, *Optical Materials* 27 (2005) 1111.
- [10] F. Vetrone, R. Naccache, V. Mahalingam, C.G. Morgan, J.A. Capobianco, *Advanced Functional Materials* 19 (2009) 2924.
- [11] Q.Y. Zhang, X.Y. Huang, *Progress in Materials Science* 55 (2010) 353.
- [12] D.K. Chatterjee, M.K. Gnanasammandhan, Y. Zhang, *Small* 6 (2010) 2781.
- [13] F. Wang, D. Banerjee, Y. Liu, X. Chen, X. Liu, *Analyst* 135 (2010) 1839.
- [14] W. Feng, X. Zhu, F. Li, *NPG Asia Mater* 5 (2013) e75.
- [15] P. Ghosh, S. Tang, A.-V. Mudring, *Journal of Materials Chemistry* 21 (2011) 8640.
- [16] M. Haase, H. Schäfer, *Angewandte Chemie International Edition* 50 (2011) 5808.
- [17] E. Downing, L. Hesselink, J. Ralston, R. Macfarlane, *Science* 273 (1996) 1185.
- [18] A. de Pablos-Martín, M.O. Ramírez, A. Durán, L.E. Bausá, M.J. Pascual, *Optical Materials* 33 (2010) 180.
- [19] E.F. Schubert, T. Gessmann, J.K. Kim, *Light emitting diodes*, Wiley Online Library, 2005.
- [20] X. Song, M.-H. Chang, M. Pecht, *JOM* 65 (2013) 1276.
- [21] F. You, S. Huang, S. Liu, Y. Tao, *Journal of Luminescence* 110 (2004) 95.
- [22] D.K. Chatterjee, A.J. Rufaihah, Y. Zhang, *Biomaterials* 29 (2008) 937.
- [23] W. Feng, T. Wee Beng, Z. Yong, F. Xianping, W. Minquan, *Nanotechnology* 17 (2006) R1.

- [24] C. Wang, H. Tao, L. Cheng, Z. Liu, *Biomaterials* 32 (2011) 6145.
- [25] G. Yi, H. Lu, S. Zhao, Y. Ge, W. Yang, D. Chen, L.-H. Guo, *Nano Letters* 4 (2004) 2191.
- [26] J. Zhou, Y. Sun, X. Du, L. Xiong, H. Hu, F. Li, *Biomaterials* 31 (2010) 3287.
- [27] X. Huang, S. Han, W. Huang, X. Liu, *Chemical Society Reviews* 42 (2013) 173.
- [28] A. Shalav, B.S. Richards, T. Trupke, K.W. Krämer, H.U. Güdel, *Applied Physics Letters* 86 (2005) 013505.
- [29] Q. Ju, P.S. Campbell, A.-V. Mudring, *Journal of Materials Chemistry B* 1 (2013) 179.
- [30] K.W. Krämer, D. Biner, G. Frei, H.U. Güdel, M.P. Hehlen, S.R. Lüthi, *Chemistry of Materials* 16 (2004) 1244.
- [31] J.L. Sommerdijk, *Journal of Luminescence* 6 (1973) 61.
- [32] G.S. Yi, G.M. Chow, *Advanced Functional Materials* 16 (2006) 2324.
- [33] S. Zeng, J. Xiao, Q. Yang, J. Hao, *Journal of Materials Chemistry* 22 (2012) 9870.
- [34] H.-X. Mai, Y.-W. Zhang, R. Si, Z.-G. Yan, L.-d. Sun, L.-P. You, C.-H. Yan, *Journal of the American Chemical Society* 128 (2006) 6426.
- [35] D.M. Roy, R. Roy, *Journal of the Electrochemical Society* 111 (1964) 421.
- [36] F. Wang, Y. Han, C.S. Lim, Y. Lu, J. Wang, J. Xu, H. Chen, C. Zhang, M. Hong, X. Liu, *Nature* 463 (2010) 1061.
- [37] P. Ayyub, V.R. Palkar, S. Chattopadhyay, M. Multani, *Physical Review B* 51 (1995) 6135.
- [38] W. Zachariasen, *Acta Crystallographica* 1 (1948) 265.
- [39] B. Sobolev, D. Mineev, V. Pashutin, *Doklady Akademii Nauk Sssr* 150 (1963) 791.
- [40] J.H. Burns, *Inorganic Chemistry* 4 (1965) 881.
- [41] D. Zakaria, R. Mahiou, D. Avignant, M. Zahir, *Journal of Alloys and Compounds* 257 (1997) 65.
- [42] A. Grzechnik, P. Bouvier, M. Mezouar, M.D. Mathews, A.K. Tyagi, J. Köhler, *Journal of Solid State Chemistry* 165 (2002) 159.
- [43] A. Aebischer, M. Hostettler, J. Hauser, K. Krämer, T. Weber, H.U. Güdel, H.-B. Bürgi, *Angewandte Chemie International Edition* 45 (2006) 2802.
- [44] K. Momma, F. Izumi, *Journal of Applied Crystallography* 44 (2011) 1272.
- [45] M. Lü, T. Guan, A.-H. Li, Z. Sun, *Applied Physics A* 121 (2015) 193.
- [46] Zhuang, Liang, H.H.Y. Sung, Yang, Wu, I.D. Williams, Feng, Q. Su, *Inorganic Chemistry* 46 (2007) 5404.
- [47] A. Bednarkiewicz, A. Mech, M. Karbowiak, W. Stręk, *Journal of Luminescence* 114 (2005) 247.
- [48] X. Chen, Y. Liu, D. Tu, *Lanthanide-Doped Luminescent Nanomaterials: From Fundamentals to Bioapplications*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2014, p. 43.

-
- [49] F. Wang, X. Liu, *Chemical Society Reviews* 38 (2009) 976.
- [50] R.E. Thoma, G.M. Hebert, H. Insley, C.F. Weaver, *Inorganic Chemistry* 2 (1963) 1005.
- [51] A. Mech, M. Karbowiak, L. Kpiński, A. Bednarkiewicz, W. Strk, *Journal of Alloys and Compounds* 380 (2004) 315.
- [52] M. Karbowiak, A. Mech, A. Bednarkiewicz, W. Stręk, L. Kępiński, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 66 (2005) 1008.
- [53] P.C. de Sousa Filho, O.A. Serra, *The Journal of Physical Chemistry C* 115 (2011) 636.
- [54] N. Clavier, R. Podor, N. Dacheux, *Journal of the European Ceramic Society* 31 (2011) 941.
- [55] F. Meiser, C. Cortez, F. Caruso, *Angewandte Chemie International Edition* 43 (2004) 5954.
- [56] J. Woodward, S.J. Kennel, A. Stuckey, D. Osborne, J. Wall, A.J. Rondinone, R.F. Standaert, S. Mirzadeh, *Bioconjugate Chemistry* 22 (2011) 766.
- [57] J.D.B. Bradley, M. Pollnau, *Laser & Photonics Reviews* 5 (2011) 368.
- [58] A. Oertel, C. Lengler, T. Walther, M. Haase, *Chemistry of Materials* 21 (2009) 3883.
- [59] N. Hashimoto, Y. Takada, K. Sato, S. Ibuki, *Journal of Luminescence* 48 (1991) 893.
- [60] L. Niinistö, M. Leskelä, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Elsevier, 1987, p. 91.
- [61] S. Shionoya, W.M. Yen, H. Yamamoto, *Phosphor handbook*, CRC press, 2006.
- [62] I. Wuled Lenggoro, B. Xia, H. Mizushima, K. Okuyama, N. Kijima, *Materials Letters* 50 (2001) 92.
- [63] R. Lavinsky, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=10164708>.
- [64] C. Rewitzer, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=14865702>.
- [65] M. Baum, <http://www.mindat.org/photo-164856.html>.
- [66] L. Hupperichs, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=14866327>.
- [67] F.S. Spear, J.M. Pyle, *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 48 (2002) 293.
- [68] Y. Kanazawa, M. Kamitani, *Journal of Alloys and Compounds* 408–412 (2006) 1339.
- [69] W.O. Milligan, D.F. Mullica, G.W. Beall, L.A. Boatner, *Inorganica Chimica Acta* 60 (1982) 39.
- [70] W.O. Milligan, D.F. Mullica, H.O. Perkins, G.W. Beall, L.A. Boatner, *Inorganica Chimica Acta* 77 (1983) L23.
- [71] F. Bernhard, F. Walter, K. Ettinger, J. Taucher, K. Mereiter, *American Mineralogist* 83 (1998) 625.
- [72] Y. Ni, M. Hughes John, N. Mariano Anthony, *American Mineralogist* 80 (1995) 21.
-

- [73] R. Mooney, *Acta Crystallographica* 3 (1950) 337.
- [74] Y. Hikichi, T. Sasaki, S. Suzuki, K. Murayama, M. Miyamoto, *Journal of the American Ceramic Society* 71 (1988) C.
- [75] Y. Hikichi, T. Sasaki, K. Murayama, T. Nomura, M. Miyamoto, *Journal of the American Ceramic Society* 72 (1989) 1073.
- [76] M. Kohlmann, H. Sowa, K. Reithmayer, H. Schulz, R.-R. Kruger, W. Abriel, *Acta Crystallographica Section C* 50 (1994) 1651.
- [77] S. Lucas, E. Champion, D. Bregiroux, D. Bernache-Assollant, F. Audubert, *Journal of Solid State Chemistry* 177 (2004) 1302.
- [78] R. Kijkowska, E. Cholewka, B. Duszak, *Journal of Materials Science* 38 (2003) 223.
- [79] M. Kizilyalli, A.J.E. Welch, *Journal of Applied Crystallography* 9 (1976) 413.
- [80] Z.-G. Yan, Y.-W. Zhang, L.-P. You, R. Si, C.-H. Yan, *Journal of Crystal Growth* 262 (2004) 408.
- [81] A.S. Celebi, J.W. Kolis, *Journal of the American Ceramic Society* 85 (2002) 253.
- [82] A. Hezel, S.D. Ross, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 29 (1967) 2085.
- [83] D.M.C. Huminicki, F.C. Hawthorne, *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 48 (2002) 123.
- [84] R.C.L. Mooney, *The Journal of Chemical Physics* 16 (1948) 1003.
- [85] J.W. Anthony, R.A. Bideaux, K.W. Bladh, M.C. Nichols, *Handbook of mineralogy: Arsenates, phosphates, vanadates. arsenates, phosphates, vanadates*, Mineral Data Pub., 2000.
- [86] G.E. Jellison Jr, L.A. Boatner, C. Chen, *Optical Materials* 15 (2000) 103.
- [87] W. Di, X. Wang, B. Chen, S. Lu, X. Zhao, *The Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005) 13154.
- [88] P. Ghosh, A. Patra, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 8 (2008) 3458.
- [89] Y. Guo, P. Woznicki, A. Barkatt, E.E. Saad, I.G. Talmy, *Journal of materials research* 11 (1996) 639.
- [90] S. Lee, K. Teshima, N. Shikine, S. Oishi, *Crystal Growth & Design* 9 (2009) 4078.
- [91] Y. Zhang, H. Guan, *Journal of Crystal Growth* 256 (2003) 156.
- [92] J. Bao, R. Yu, J. Zhang, X. Yang, D. Wang, J. Deng, J. Chen, X. Xing, *CrystEngComm* 11 (2009) 1630.
- [93] H. Guan, Y. Zhang, *Journal of Solid State Chemistry* 177 (2004) 781.
- [94] G. Phaomei, W. Rameshwor Singh, R.S. Ningthoujam, *Journal of Luminescence* 131 (2011) 1164.
- [95] N.O. Nuñez, S.R. Liviano, M. Ocaña, *Journal of Colloid and Interface Science* 349 (2010) 484.
- [96] H. Lai, A. Bao, Y. Yang, W. Xu, Y. Tao, H. Yang, *Journal of Luminescence* 128 (2008) 521.
- [97] X. Hu, S. Yan, L. Ma, G. Wan, J. Hu, *Powder Technology* 192 (2009) 27.

-
- [98] O. Lehmann, H. Meyssamy, K. Kömpe, H. Schnablegger, M. Haase, *The Journal of Physical Chemistry B* 107 (2003) 7449.
- [99] M. Haase, K. Riwotzki, H. Meyssamy, A. Kornowski, *Journal of Alloys and Compounds* 303–304 (2000) 191.

3 Iones lantánidos

3.1	Introducción	32
3.2	Estructura electrónica	34
3.3	Teoría de Judd-Ofelt: probabilidad de transición radiativa.....	40
3.4	Probabilidad de desexcitación no-radiativa: Ley del gap.....	47
3.5	Transferencia de energía	49
3.6	Caracterización microscópica de la transferencia de energía	51
3.7	Caracterización macroscópica de la transferencia de energía.....	55
3.8	Procesos de Up-Conversion.....	58
3.9	Formalismo de ecuaciones dinámicas	60
3.10	Bibliografía	66

3.1 Introducción

Los iones lantánidos corresponden a los elementos químicos que forman parte del sexto periodo. Esta serie se compone de quince elementos con los números atómicos comprendidos entre $Z = 57$ y $Z = 71$, abarcando desde el lantano hasta el lutecio. Estos elementos químicos, junto al escandio y al itrio, con los números atómicos $Z = 21$ y $Z = 39$ respectivamente, forman el conjunto denominado comúnmente como *tierras raras* [1]. Los átomos lantánidos se caracterizan por el llenado progresivo de la capa 4f partiendo de la configuración electrónica del lantano, en el que la capa está vacía ($4f^0$), hasta alcanzar al lutecio, en el que se completa la capa ($4f^{14}$), confiriéndoles unas propiedades químicas similares.

Tabla 3-1 Configuración electrónica de los iones lantánidos trivalentes.

Elemento	Símbolo	Número atómico	Configuración electrónica
Lantano	La^{3+}	57	[Xe]
Cerio	Ce^{3+}	58	[Xe] $4f^1$
Praseodimio	Pr^{3+}	59	[Xe] $4f^2$
Neodimio	Nd^{3+}	60	[Xe] $4f^3$
Prometio	Pm^{3+}	61	[Xe] $4f^4$
Samario	Sm^{3+}	62	[Xe] $4f^5$
Europio	Eu^{3+}	63	[Xe] $4f^6$
Gadolinio	Gd^{3+}	64	[Xe] $4f^7$
Terbio	Tb^{3+}	65	[Xe] $4f^8$
Disproso	Dy^{3+}	66	[Xe] $4f^9$
Holmio	Ho^{3+}	67	[Xe] $4f^{10}$
Erbio	Er^{3+}	68	[Xe] $4f^{11}$
Tulio	Tm^{3+}	69	[Xe] $4f^{12}$
Iterbio	Yb^{3+}	70	[Xe] $4f^{13}$
Lutecio	Lu^{3+}	71	[Xe] $4f^{14}$

Si bien en algunos casos se pueden encontrar en los estados iónicos divalente o tetravalente, el estado de oxidación habitual es el trivalente, el cual muestra mayor estabilidad [2,3]; en este caso, la configuración electrónica (véase la Tabla 3-1) es de la forma $[\text{Xe}]4f^n$, donde [Xe] representa la configuración electrónica del átomo de xenón

([Xe] = $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$) y n el llenado de la capa $4f$ ($n = 0$ para La^{3+} hasta $n = 14$ para Lu^{3+}).

Como se puede apreciar, los iones La^{3+} y Lu^{3+} presentan una estructura de capa cerrada, por lo que carecen de interés desde un punto de vista espectroscópico al no presentar transiciones ópticas. El resto de iones tienen el orbital $4f$ parcialmente desocupado, siendo susceptibles de presentar transiciones ópticas. Dichas transiciones se pueden clasificar en dos grupos: transiciones interconfiguracionales y transiciones intraconfiguracionales.

Las transiciones interconfiguracionales, $4f^n \leftrightarrow 4f^{n-1}5d^1$, presentan altas energías, con longitudes de onda en el rango ultravioleta, y muestran una fuerte dependencia con el entorno cristalino en el que se encuentra el ion.

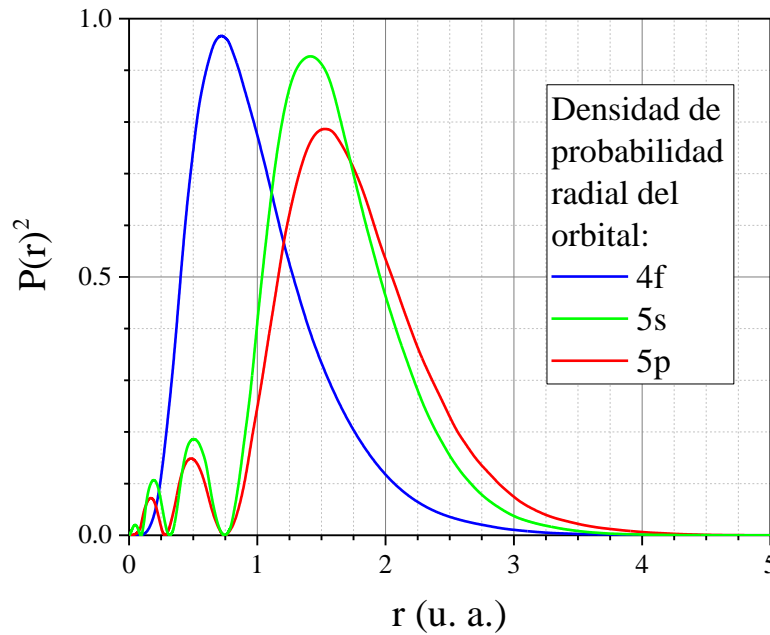


Fig. 3.1 Densidad de probabilidad radial del ion Ce^{3+} asociada a electrones en los orbitales $4f$, $5s$, y $5p$.

Las transiciones intraconfiguracionales se llevan a cabo entre estados de la configuración $4f^n$. Las energías asociadas a las distintas transiciones $4f^n \rightarrow 4f^n$ caen en un amplio rango espectral que va desde el infrarrojo cercano, pasando por el visible, y llegando al ultravioleta cercano (NUV). Una de las propiedades más interesantes que presentan estas transiciones es consecuencia de que los orbitales $4f^n$ se encuentran

apantallados por los orbitales 5s y 5p; es decir, la distribución radial de la capa 4f se encuentra más próxima al núcleo que las correspondientes a los orbitales 5s y 5p. De esta forma, la energía de los distintos niveles del orbital 4f apenas se ven afectadas por el entorno cristalino y permanecen prácticamente inalteradas. A modo de ejemplo, en la Fig. 3.1 se muestra la densidad de probabilidad radial de los orbitales 4f, 5s, y 5p correspondientes al ion Ce^{3+} .

3.2 Estructura electrónica

3.2.1 Aproximación de ion libre

El hamiltoniano que describe el comportamiento de ion libre se puede expresar como suma de tres términos:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{e-e} + \mathcal{H}_{s-o} \quad (3.1)$$

donde \mathcal{H}_0 es la aproximación de campo central (comúnmente empleada para la resolución de la ecuación de Schrödinger en átomos multielectrónicos [3,4]), \mathcal{H}_{e-e} es la interacción electrón-electrón que es la diferencia entre las interacciones coulombianas reales entre los electrones y la repulsión electrónica promedio (considerada en el término de campo central), y \mathcal{H}_{s-o} es la interacción espín-órbita que está asociada con el efecto del campo magnético que siente el electrón en el átomo.

El término \mathcal{H}_0 tiene en cuenta la interacción de cada electrón con el núcleo atómico junto a un promedio de la repulsión electrostática entre electrones, de esta forma se describe el movimiento de los electrones, independientemente del resto, en un potencial con simetría esférica. A partir del hamiltoniano central se calculan las soluciones conocidas como configuraciones electrónicas, obteniéndose el estado fundamental por el llenado sucesivo de los estados monoelectrónicos en orden creciente de energías atendiendo a su degeneración y al principio de exclusión de Pauli. En el caso de los iones lantánidos trivalentes la configuración electrónica es de la forma $[\text{Xe}]4f^n$, donde n depende del ion considerado, tal y como se ha mostrado en la Tabla 3-1.

Los términos \mathcal{H}_{e-e} y \mathcal{H}_{s-o} se pueden tratar como perturbaciones de las soluciones obtenidas para \mathcal{H}_0 , encontrándose dos límites o casos:

$$1) \quad \mathcal{H}_{e-e} \gg \mathcal{H}_{s-o}$$

Se denomina *aproximación Russell-Saunders* o acoplamiento $L-S$. En esta situación, primero se calculan los autoestados correspondientes al hamiltoniano $\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{e-e}$, y posteriormente se realiza un tratamiento perturbativo con el término \mathcal{H}_{s-o} . Dado que el término $\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{e-e}$ conmuta con los operadores \mathbf{L} y \mathbf{S} , el momento angular total L y el espín total S son buenos números cuánticos y sus autoestados están bien definidos por dichos valores. Los operadores \mathbf{L} y \mathbf{S} se construyen como suma vectorial de los correspondientes momento angular y de espín de los electrones que conforman la capa incompleta 4f del ion. Los términos o autoestados obtenidos se etiquetan de la forma ^{2S+1}L , donde el momento angular total se indica por medio de las letras $S, P, D, F, G, H, I, \dots$ que corresponden con los valores $L = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6 \dots$ respectivamente. Dichos términos se encuentran $(2L+1)(2S+1)$ veces degenerados.

La ordenación energética de los términos ^{2S+1}L puede realizarse por medio de una serie de criterios empíricos conocidos como *reglas de Hund* [4,5]:

1. El término menos energético es el de mayor S , y a medida que disminuye dicho valor la energía aumenta.
2. En el caso de términos con el mismo valor S , el término de menor energía es el de mayor valor de L .

Al tener en cuenta la perturbación introducida en el hamiltoniano $\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{e-e}$ por la interacción espín-órbita, es decir el término \mathcal{H}_{s-o} , se obtiene que el hamiltoniano total ya no conmuta con \mathbf{L} ni con \mathbf{S} , pero sí que lo hace con su suma vectorial, es decir con el momento angular total $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$. De esta forma, \mathcal{H}_{s-o} rompe parcialmente la degeneración asociada a cada término ^{2S+1}L , descomponiéndolo en varios estados caracterizados por el valor de J , etiquetados de la forma $^{2S+1}L_J$, los cuales mantienen una degeneración $(2J+1)$.

La *regla del intervalo de Landé* establece que la separación energética entre estados adyacentes $^{2S+1}L_J$ y $^{2S+1}L_{J-1}$ es proporcional a J [2]. Dependiendo del signo de la constante de proporcionalidad la energía aumenta o disminuye al incrementar J para

términos con L y S fijos. Se ha establecido empíricamente (3ª regla de Hund) que si el número de electrones presentes en la capa es menor de la mitad de los que admite, entonces la constante de proporcionalidad es positiva, y por lo tanto el nivel más energético es $^{2S+1}L_J$. Por el contrario, si el número de electrones presentes en la capa es mayor que la mitad, la constante de proporcionalidad es negativa, y el estado $^{2S+1}L_{J-1}$ es el de mayor energía.

Adicionalmente, la separación energética entre estados con los mismos L y S y distinto J es mucho menor que en el caso de estados con distintos L y S , siempre que se cumpla que $\mathcal{H}_{e-e} \gg \mathcal{H}_{s-o}$.

$$2) \quad \mathcal{H}_{e-e} \approx \mathcal{H}_{s-o}$$

La aproximación Russell-Saunders es válida para átomos ligeros, mientras que a medida que aumenta el número atómico, el término \mathcal{H}_{s-o} gana importancia. Para los iones lantánidos se encuentra que las interacciones \mathcal{H}_{e-e} y \mathcal{H}_{s-o} son del mismo orden, este caso es conocido como *acoplamiento intermedio*, y es necesario tratarlas simultáneamente como perturbación de la configuración electrónica $4f^n$ (correspondiente al hamiltoniano \mathcal{H}_0). En esta situación se tiene que la separación energética entre los estados con distintos L y S es del mismo orden que la correspondiente separación entre estados con distinto J y los mismos L y S . Adicionalmente, el término \mathcal{H}_{s-o} mezcla estados con el mismo J pero con distintos L y S . No obstante, el conjunto de autoestados obtenidos para el caso del acoplamiento L - S es un conjunto completo bien definido, de tal modo que puede emplearse como base para describir adecuadamente los autoestados correspondientes a la solución del hamiltoniano asociado al acoplamiento intermedio $|f^n(\gamma SL)J\rangle$, como combinación lineal de los autoestados con el mismo J asociados a la aproximación Russell-Saunders $|f^n\gamma'S'L'J\rangle$ [3], de la forma:

$$|f^n(\gamma SL)J\rangle = \sum_{\gamma'S'L'} C(\gamma'S'L'J) |f^n\gamma'S'L'J\rangle \quad (3.2)$$

donde $C(\gamma'S'L'J)$ son los pesos de los términos Russell-Saunders. Cabe señalar que la etiqueta (γSL) hace referencia al término Russell-Saunders que contribuye con mayor peso en la combinación lineal. Por último, γ hace referencia al resto de números

cuánticos necesarios para distinguir estados con los mismos L y S y distinta energía, dado que hay configuraciones en las que hay más de un término con los mismos números cuánticos L y S [3].

3.2.2 Efecto del campo cristalino

Cuando un ion se encuentra inmerso en un sólido, ya sea vítreo o cristalino, presenta una interacción con el campo electrostático debido a los iones del medio circundante, denominado *campo cristalino*. En estas circunstancias, el hamiltoniano que describe el sistema se puede expresar como:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{e-e} + \mathcal{H}_{s-o} + \mathcal{H}_{cc} \quad (3.3)$$

donde \mathcal{H}_{cc} representa el término correspondiente al campo cristalino.

Cuando el ion se encuentra inmerso en un sólido, \mathcal{H}_{cc} afecta a la simetría esférica asociada al ion libre, provocando un desdoblamiento de los niveles debido a la ruptura de la degeneración. Habitualmente, el entorno del ion presentará una simetría bien definida, menor que la esférica, y el grado en el que se elimina la degeneración dependerá de la simetría puntual en torno al ion [3]. El número exacto de subniveles en los que se divide cada autoestado, así como sus degeneraciones correspondientes, se puede determinar por medio de la teoría de grupos a partir de la simetría puntual del campo cristalino que siente el ion [6].

En el caso particular de los iones lantánidos, el término \mathcal{H}_{cc} es mucho menor que el resto de términos debido al efecto de apantallamiento del orbital $4f^n$ por los orbitales $5s^2$ y $5p^6$, caso conocido como de campo cristalino débil. En esta situación los electrones $4f$ ópticamente activos son perturbados ligeramente por los ligandos próximos. Su principal efecto es inducir, por medio del *efecto Stark*, una ruptura parcial o total de la degeneración asociada a la proyección del momento angular total (m_J) en los denominados *subniveles Stark*. La separación energética de estos subniveles es muy inferior a las que muestran entre si los autoestados $^{2S+1}L_J$ [2].

A modo de ejemplo, en la Fig. 3.2 se muestra un diagrama de los desdoblamientos energéticos, correspondiente al ion Eu^{3+} , debidos a las distintas interacciones (\mathcal{H}_0 ,

\mathcal{H}_{e-e} , \mathcal{H}_{s-o} y \mathcal{H}_{cc}); adicionalmente se incluye el orden de magnitud de las separaciones energéticas provocadas por estos términos.

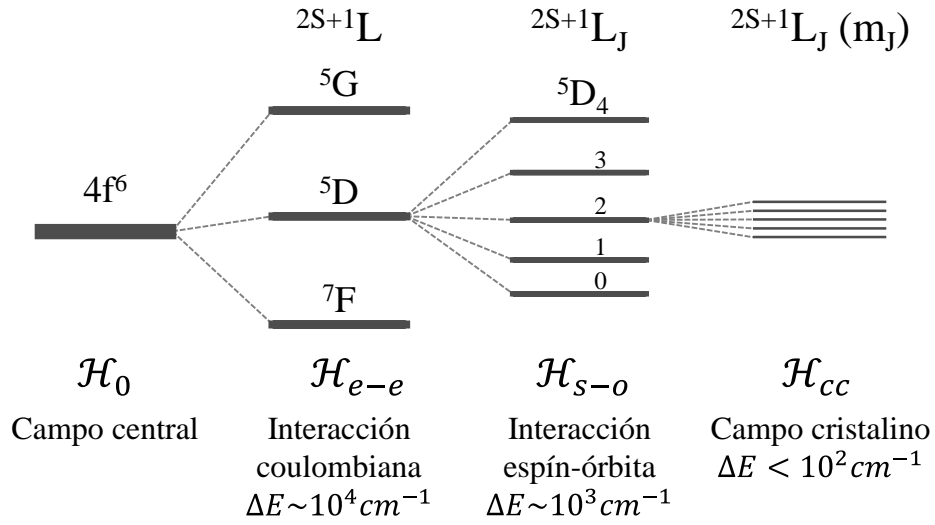


Fig. 3.2 Diagrama esquemático del desdoblamiento de energía debido a las distintas perturbaciones que presentan los iones lantánidos aplicado al ion Eu^{3+} .

En general, las interacciones coulombiana y espín-órbita dan lugar a separaciones entre estados consecutivos del orden de $\Delta E \sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$ y $\Delta E \sim 10^3 \text{ cm}^{-1}$ respectivamente, mientras que la separación total entre todos los subniveles Stark correspondientes a un mismo nivel es cercana a unos pocos cientos de cm^{-1} . De esta forma, los distintos subniveles Stark se encuentran agrupados en lo que se denominan *multipletes*, que se corresponden con los distintos niveles obtenidos para el caso del ion libre.

Por tanto, debido a que los multipletes de los iones lantánidos apenas se ven perturbados por la interacción con el campo cristalino, sus posiciones energéticas suelen ser estimadas a partir del *diagrama de Dieke*, mostrado en la Fig. 3.3. Dicho diagrama se obtuvo experimentalmente utilizando LaCl_3 como matriz para albergar a los iones lantánidos trivalentes [7].

Las principales transiciones en el rango IR-VIS-NUV en los lantánidos se dan entre estados $4f^n \rightarrow 4f^n$. En el caso de ion libre, las transiciones radiativas dipolares eléctricas dentro del mismo orbital (transiciones intraorbitales) están prohibidas por paridad (regla de Laporte), dado que el operador dipolar eléctrico es un operador impar y por lo tanto solo produce transiciones entre niveles con distinta paridad; si bien, están

permitidas otras interacciones de orden superior como la dipolar magnética, que en general, es de magnitud menor.

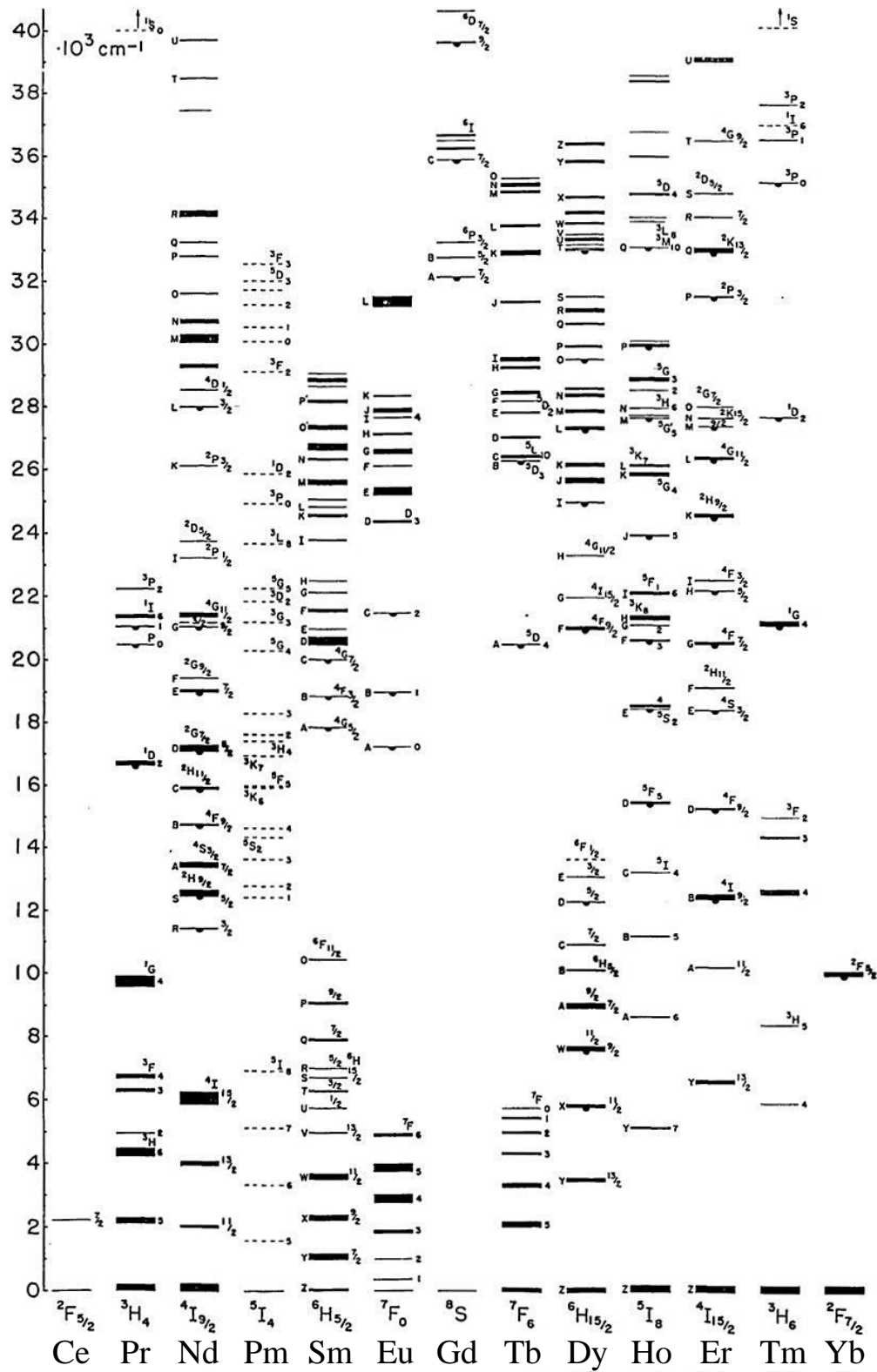


Fig. 3.3 Diagrama de niveles de energía de los iones lantánidos trivalentes en LaCl_3 [7].

Otro importante efecto que tiene el campo cristalino sobre los iones lantánidos, es el que produce una pequeña mezcla entre estados de la configuración $4f^n$ y estados de la configuración excitada $4f^{n-1}5d$; si bien, esta mezcla apenas modifica los estados ni los niveles de energía, es la responsable de otorgar las propiedades radiativas que presentan estos iones cuando se encuentran inmersos en sólidos. Debido a la mezcla de estados producida por el campo cristalino, se fuerzan las transiciones dipolares eléctricas, si bien con mucha menos probabilidad que si estuvieran permitidas, dando lugar a la presencia de transiciones entre estados $4f^n$ con un fuerte carácter dipolar eléctrico [2]. En la Tabla 3-2 se recogen algunas emisiones de interés de los iones lantánidos, indicando su interés tecnológico.

Tabla 3-2 Principales bandas de emisión de algunos iones lantánidos trivalentes.

Ion	Transición	Long. de onda (nm)	Aplicación	Ref.
Pr³⁺	$^1G_4 \rightarrow ^3H_5$	1300	Amplificador	[8]
Nd³⁺	$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$	1064	Láser	[9]
	$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	1300		
Eu³⁺	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	615	Monitores, iluminación	[10]
Gd³⁺	$^6P_{7/2} \rightarrow ^8S_{7/2}$	312	Centellador	[11]
Tb³⁺	$^5D_4 \rightarrow ^7F_5$	545	Iluminación	[12]
Dy³⁺	$^6F_{11/2} + ^6H_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$	1300	Amplificador	[13]
Ho³⁺	$^5I_7 \rightarrow ^5I_8$	2000	Amplificador	[14]
Er³⁺	$^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	1530	Amplificador, Láser	[15]
Tm³⁺	$^3H_4 \rightarrow ^3F_4$	1470	Amplificador	[16]
Yb³⁺	$^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$	980	Sensibilizador, láser	[17], [18]

3.3 Teoría de Judd-Ofelt: probabilidad de transición radiativa

La teoría propuesta inicialmente por B. R. Judd y G. S. Ofelt [19,20] describe como se producen las transiciones dipolares eléctricas forzadas debidas al efecto del campo

cristalino, y permite determinar las propiedades radiativas asociadas a las transiciones $4f^n \rightarrow 4f^n$ de los iones lantánidos trivalentes a partir de su espectro de absorción. En particular, por medio de este análisis se pueden determinar propiedades luminiscentes básicas, tales como: las probabilidades de transición radiativa, las vidas medias radiativas, así como las fracciones de desexcitación de los distintos multipletes (*branching ratios*); información fundamental para entender las propiedades espectroscópicas básicas de los materiales dopados con iones lantánidos.

A partir de la teoría de Judd-Ofelt se pueden obtener algunas reglas de selección generales para las transiciones dipolares eléctricas forzadas entre estados $4f^n$ en iones lantánidos [2,21]: $\Delta S = 0$; $\Delta L \leq 6$ (aproximación de Russell-Saunders) y $\Delta J = 2, 4, 6$.

El análisis de Judd-Ofelt se puede realizar a partir de cálculos *ab initio* [22], dicho análisis requiere un conocimiento detallado del campo cristalino, así como de las autofunciones y autoenergías de las distintas configuraciones, lo cual es un cálculo de elevada complejidad [6]. Si bien, normalmente, el procedimiento estándar Judd-Ofelt, realiza una serie de aproximaciones que permiten un cálculo más viable [21], así se supone que:

- Los distintos estados están completamente degenerados en J. Dada una cierta configuración, la separación entre distintos subniveles Stark es despreciable frente a la energía del multiplete como un todo.
- La diferencia de energía entre estados de la configuración $4f^n$ es igual a la diferencia de energía entre estados de la configuración $4f^{n-1}5d$.
- Los distintos subniveles Stark de cada multiplete están equipoblados.
- El material en el que se encuentra la tierra rara es ópticamente isótropo, si bien existen aproximaciones para el análisis de materiales anisótropos [23-25].

Teniendo en cuenta estas aproximaciones, el análisis de Judd-Ofelt resulta más accesible, obteniéndose que la interacción con el campo cristalino, y su efecto en las transiciones entre estados de la configuración $4f^n$, se describen por medio de tres parámetros de intensidad denominados parámetros de Judd-Ofelt (Ω_t). Dichos parámetros se emplean normalmente como parámetros de ajuste que se determinan por medio de la comparación de las fuerzas de oscilador experimentales y sus valores teóricos. Así, la fuerza de oscilador experimental se calcula a partir de espectro de absorción de la forma:

$$f_{exp}^{abs} = \frac{2 m c}{\alpha_f h \bar{\lambda}^2 N} \int_{\lambda_{inicial}}^{\lambda_{final}} \alpha(\lambda) d\lambda \quad (3.4)$$

donde la integral se extiende a lo largo de la banda de absorción, m es la masa del electrón, c la velocidad de la luz, α_f es la constante de estructura fina, h es la constante de Plank, $\alpha(\lambda)$ es el coeficiente de absorción a la longitud de onda λ , N es la concentración de iones activos, y $\bar{\lambda}$ es la longitud de onda promedio; que se evalúa según:

$$\bar{\lambda} = \frac{\int_{\lambda_{inicial}}^{\lambda_{final}} \lambda \cdot \alpha(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_{inicial}}^{\lambda_{final}} \alpha(\lambda) d\lambda} \quad (3.5)$$

El coeficiente de absorción $\alpha(\lambda)$ se relaciona con la sección eficaz de absorción $\sigma(\lambda)$ de la forma:

$$\sigma(\lambda) = \alpha(\lambda)/N \quad (3.6)$$

La fuerza de oscilador teórica (f_{total}^{abs}) se puede obtener como suma de las contribuciones con carácter dipolar eléctrico forzado (f_{ED}^{abs}) y dipolar magnético (f_{MD}^{abs}):

$$f_{total}^{abs} = f_{ED}^{abs} + f_{MD}^{abs} \quad (3.7)$$

La fuerza de oscilador dipolar eléctrica (ED) para la transición del multiplete $|f^N \gamma SLJ\rangle$ al multiplete $|f^N \gamma' S' L' J'\rangle$ se puede evaluar de la forma:

$$f_{ED}^{abs} = \frac{8 \pi^2 m c}{3 h \bar{\lambda} (2J + 1)} \frac{\left(\frac{(n^2 + 2)}{3}\right)^2}{n} \sum_{t=2,4,6} \Omega_t |\langle f^N \gamma SLJ \| \mathbf{U}^{(t)} \| f^N \gamma' S' L' J' \rangle|^2 \quad (3.8)$$

donde J es el momento angular total del multiplete inicial (estado fundamental), n el índice de refracción a la longitud de onda de la transición, Ω_t los parámetros de intensidad de Judd-Ofelt, y $|\langle f^N \gamma SLJ \| \mathbf{U}^{(t)} \| f^N \gamma' S' L' J' \rangle|^2$ son los elementos doblemente

reducidos de matriz de los operadores $\mathbf{U}^{(t)}$. Dado que las transiciones dipolares eléctricas forzadas provienen de una pequeña perturbación del campo cristalino, dichos elementos reducidos de matriz no son muy dependientes del material huésped en el que se encuentra el ion activo y suelen encontrarse tabulados [26-29].

En el caso de transiciones con carácter dipolar magnético, a diferencia del caso de transiciones dipolares eléctricas, la contribución a la fuerza de oscilador puede ser calculada directamente a partir de la descomposición en estados intermedios del ion libre mediante la expresión [30]:

$$f_{MD}^{abs} = \frac{h}{6 m c \bar{\lambda} (2J + 1)} n \times \left| \sum_{\gamma SL, \gamma' S' L'} C(\gamma SLJ) C(\gamma' S' L' J') \langle f^N \gamma SLJ \| \mathbf{L} + 2\mathbf{S} \| f^N \gamma' S' L' J' \rangle \right|^2 \quad (3.9)$$

donde $C(\gamma SLJ)$ son los coeficientes de acoplo intermedio asociados a los estados $|\gamma SLJ\rangle$.

Teniendo en cuenta las propiedades de los elementos de matriz $\langle f^N \gamma SLJ \| \mathbf{L} + 2\mathbf{S} \| f^N \gamma' S' L' J' \rangle$ se deducen las reglas de selección de las transiciones dipolares magnéticas. En particular, los elementos de matriz son nulos salvo en los casos en los que se cumple $\gamma = \gamma', S = S', L = L', J = J' \pm 1$, y $J = J'$ (siendo prohibida la transición $J = 0 \rightarrow J' = 0$):

$$\langle f^N \gamma SLJ \| \mathbf{L} + 2\mathbf{S} \| f^N \gamma' S' L' J' \rangle = \delta_{\gamma\gamma'} \delta_{SS'} \delta_{LL'} \langle f^N \gamma SLJ \| \mathbf{L} + 2\mathbf{S} \| f^N \gamma SLJ' \rangle \quad (3.10)$$

donde $\delta_{i i'}$ es la función delta de Kronecker. Dependiendo del valor $\Delta J = 0, \pm 1$, los elementos de matriz se evalúan de la forma:

$$\begin{aligned} & \langle f^N \gamma SLJ \| \mathbf{L} + 2\mathbf{S} \| f^N \gamma SLJ \rangle = \\ & J' = J \quad (3J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)) \sqrt{\frac{(2J+1)}{4J(J+1)}} \end{aligned} \quad (3.11)$$

$$\begin{aligned}
& \langle f^N \gamma_{SLJ} \| \mathbf{L} + 2\mathbf{S} \| f^N \gamma_{SL}(J-1) \rangle = \\
J' = J-1 & \quad \sqrt{\frac{((S+L+1)^2 - J^2)(J^2 - (L-S)^2)}{4J}} \quad (3.12)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \langle f^N \gamma_{SLJ} \| \mathbf{L} + 2\mathbf{S} \| f^N \gamma_{SL}(J+1) \rangle = \\
J' = J+1 & \quad \sqrt{\frac{((S+L+1)^2 - (J+1)^2)((J+1)^2 - (L-S)^2)}{4(J+1)}} \quad (3.13)
\end{aligned}$$

Los parámetros de intensidad de Judd-Ofelt (Ω_t) se determinan minimizando la diferencia entre la fuerza de oscilador dipolar teórica (f_{ED}^{abs}) y la contribución dipolar eléctrica a la fuerza de oscilador experimental (f_{exp-ED}^{abs}), donde f_{exp-ED}^{abs} está dada por la expresión:

$$f_{exp-ED}^{abs} = f_{exp}^{abs} - f_{MD}^{abs} \quad (3.14)$$

Existen dos métodos para minimizar la diferencia mencionada y obtener los parámetros Ω_t :

- 1) Minimizar la desviación cuadrática media (rms^2), definida de la forma:

$$rms^2 = \frac{1}{k-p} \sum_{j=1}^k (f_{exp-ED,j}^{abs} - f_{ED,j}^{abs})^2 \quad (3.15)$$

donde k es el número de transiciones experimentales empleadas en el cálculo, y p es el número de parámetros a ajustar.

- 2) Minimizar la desviación cuadrática media normalizada (rms_{norm}^2), calculada según:

$$rms_{norm}^2 = \frac{1}{k-p} \sum_{j=1}^k \left(\frac{f_{exp-ED,j}^{abs} - f_{ED,j}^{abs}}{f_{exp-ED,j}^{abs}} \right)^2 \quad (3.16)$$

El primer método, que es el empleado habitualmente, tiene en cuenta las diferencias absolutas entre los valores teóricos y experimentales. De esta forma, se da mayor peso en el ajuste a las transiciones con mayor fuerza de oscilador; es decir, una pequeña discrepancia en un valor experimental grande incrementa el valor rms más que un gran error en una fuerza de oscilador pequeña. De esta forma, los parámetros de intensidad obtenidos pueden ser muy dependientes de las transiciones incluidas en el ajuste [31].

El segundo método consiste en emplear las diferencias relativas entre los valores teóricos y los experimentales. Ha sido propuesto por diversos autores para tener en cuenta que la teoría de Judd-Ofelt, en principio, predice de forma similar las transiciones independientemente de su fuerza de oscilador [30-33]. Con este método, en la determinación de los parámetros de Judd-Ofelt, se otorga la misma importancia a las diversas transiciones empleadas en el ajuste, independientemente de sus intensidades relativas. De esta forma, se evita sesgar la optimización hacia las transiciones de mayor intensidad [30]; además, los resultados obtenidos son aproximadamente independientes del número o intensidad de las transiciones incluidas en el ajuste [31].

Una vez obtenidos los parámetros de Judd-Ofelt (Ω_t) es posible calcular la probabilidad de transición radiativa asociada a la componente dipolar eléctrica ($A_{J \rightarrow J'}^{ED}$) según la ecuación:

$$A_{J \rightarrow J'}^{ED} = \frac{32 \pi^3 c \alpha_f}{3 \tilde{\lambda}^3 (2J+1)} n \left(\frac{(n^2+2)}{3} \right)^2 \sum_{t=2,4,6} \Omega_t |\langle f^N \gamma_{SLJ} \| U^{(t)} \| f^N \gamma' S' L' J' \rangle|^2 \quad (3.17)$$

Mientras que la probabilidad de transición radiativa asociada a la componente dipolar magnética ($A_{J \rightarrow J'}^{MD}$) es calculada de la forma:

$$A_{J \rightarrow J'}^{MD} = \frac{2\pi \alpha_f \hbar^2}{3 m^2 c \bar{\lambda}^3 (2J+1)} n^3 \times \left| \sum_{\gamma SL, \gamma' S' L'} C(\gamma SLJ) C(\gamma' S' L' J') \langle f^N \gamma SLJ \| \mathbf{L} + 2\mathbf{S} \| f^N \gamma' S' L' J' \rangle \right|^2 \quad (3.18)$$

donde los elementos de matriz se obtienen de igual modo que en el caso de la fuerza de oscilador dipolar magnética, Ec. (3.10) - (3.13).

Conocidas las componentes dipolar eléctrica y dipolar magnética, la probabilidad de transición radiativa total (A_J^{total}) de un multiplete J , está dada por:

$$A_J^{total} = \sum_{J'} (A_{J \rightarrow J'}^{ED} + A_{J \rightarrow J'}^{MD}) \quad (3.19)$$

donde la suma se extiende a todos los multipletes J' con energía menor que el multiplete J .

La vida media radiativa (τ_J^{rad}) del multiplete J se define como la inversa de la probabilidad de transición radiativa total:

$$\tau_J^{rad} = 1/A_J^{total} \quad (3.20)$$

Por último, la fracción de desexcitación o *branching ratio* ($\beta_{J \rightarrow J'}$) de la transición entre el estado J y cualquier J' de energía menor, se calcula según:

$$\beta_{J \rightarrow J'} = \frac{A_{J \rightarrow J'}^{ED} + A_{J \rightarrow J'}^{MD}}{A_J^{total}} \quad (3.21)$$

3.4 Probabilidad de desexcitación no-radiativa:

Ley del gap

Hasta ahora se ha considerado la red cristalina como una red estática. Sin embargo, los átomos se encuentran vibrando en torno a sus posiciones de equilibrio. De esta forma, existe una interacción dinámica de los iones activos con la red cristalina, de modo que se puede producir una desexcitación del ion por medio de la emisión de fonones a la red.

Para tratar dicha interacción dinámica, hay que tener en cuenta la interacción entre los electrones del ion activo y los fonones de la red, denominada acoplamiento electrón-fonón. Dado que la interacción de los iones lantánidos con el campo cristalino es débil, el acoplamiento electrón-fonón es débil también. En esta situación el tratamiento se simplifica pudiendo utilizarse la aproximación de Born-Oppenheimer [34]. A partir de esta aproximación, la probabilidad de relajación no-radiativa (W_{NR}) se describe como una relajación multifonónica en la que se emiten fonones para cubrir la separación energética entre dos niveles consecutivos. Dados dos niveles con una separación energética o *gap* ΔE , la probabilidad de desexcitación no radiativa se puede evaluar mediante la denominada *ley del gap* [35-37]:

$$W_{NR}(\Delta E, T) = C [n(T) + 1]^p \exp(-\alpha \Delta E) \quad (3.22)$$

donde C y α son constantes que dependen de la matriz cristalina pero no del ion lantánido [34]. En general, C presenta una fuerte dependencia con la matriz, mientras que α muestra una dependencia mucho más suave [37,38], $p \equiv \Delta E / \hbar \omega$ es el número de fonones con energía $\hbar \omega$ necesarios para cubrir la separación energética ΔE y $n(T)$ es la densidad de fonones a la temperatura T , que puede obtenerse mediante [37]:

$$n(T) = \left[\exp\left(\frac{\hbar \omega}{k_B T}\right) - 1 \right]^{-1} \quad (3.23)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann.

Adicionalmente, la probabilidad de relajación multifonónica también depende fuertemente del número de fonones necesarios para cubrir el gap energético entre los dos niveles implicados. Así, a medida que aumenta el número de fonones la probabilidad de relajación disminuye; por ello, es habitual considerar que únicamente interviene el modo vibracional de mayor energía del material [37].

En la Fig. 3.4 se muestra la probabilidad de relajación multifonónica en función del gap energético, para diversas matrices considerando que el fonón involucrado es el modo vibracional de mayor energía ($\hbar\omega$).

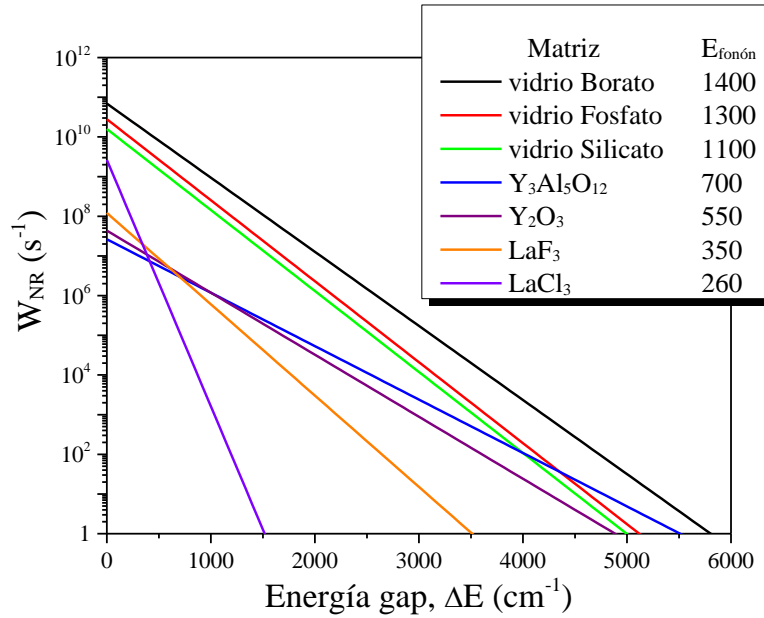


Fig. 3.4 Probabilidad de relajación no-radiativa en función de la energía del gap para distintas matrices. Se incluye la energía máxima de fonón (en cm^{-1}) de las distintas matrices, los datos han sido extraídos de [38].

La probabilidad de relajación multifonónica se puede expresar en función del número de fonones necesarios para cubrir el gap (en vez de la energía), obteniéndose que los distintos resultados convergen entorno a un valor próximo a dos [38]. Teniendo esto en cuenta, se puede reescribir la ley del gap de la forma [38]:

$$W_{NR} = \beta_{el} \exp(-(\Delta E - 2\hbar\omega)\alpha) \quad (3.24)$$

donde $\hbar\omega$ es la energía máxima del fonón de la matriz, y β_{el} es el denominado factor electrónico que, junto al parámetro α , presenta una dependencia muy suave con las distintas matrices en las que se pueden encontrar el ion lantánido. De esta forma, se puede apreciar que para una misma separación energética es mucho más probable que suceda la transición multifonónica en materiales con un valor elevado de energía de fonón frente a los que muestran energías de fonón bajas.

3.5 Transferencia de energía

Hasta el momento se han considerado sistemas diluidos (con baja concentración de dopantes) en los que es posible despreciar los procesos de interacción ion-ion. A medida que la concentración de iones activos aumenta, y por tanto se reduce la distancia entre ellos, aumenta la probabilidad de interacción entre estos.

En un proceso de transferencia de energía, un ion que se encuentra previamente en un estado excitado puede relajarse cediendo toda o parte de su energía dando lugar a la excitación de un segundo ion [39]. El primer tipo de ion se denomina donador o sensibilizador, mientras que el segundo recibe el nombre de aceptor o activador. Los procesos de transferencia de energía se pueden dar entre iones de la misma especie (en donde el ion donador y el aceptor son del mismo tipo), o entre iones distintos (pudiendo ser muy diferentes el donador y el aceptor). Los procesos de transferencia de energía se pueden clasificar de diversos modos; así se habla de transferencia de energía: radiativa o no-radiativa, resonante o asistida por fonones.

3.5.1 Transferencia de energía radiativa

Los procesos de transferencia de energía radiativa involucran la emisión y la absorción de un fonón, por ello también son denominados procesos de *reabsorción*. Así, el estado excitado del ion donador se relaja al nivel fundamental mediante la emisión de un fotón. Dicho fotón, tras recorrer una cierta distancia en la matriz, es absorbido por el ion aceptor, que transita desde el estado fundamental al excitado.

Dado que en este proceso se emiten fotones que recorren una cierta distancia a través de la muestra y posteriormente son absorbidos por algún ion aceptor, existe una serie de criterios que permiten detectar la presencia de este tipo de procesos [40]:

-
- 1) La forma de línea del espectro de emisión del ion donor es dependiente de la morfología de la muestra, la geometría de recolección y la concentración de iones aceptores.
 - 2) En determinadas circunstancias (en general afectan si la vida media del nivel donor es mayor o igual que la vida media del nivel aceptor) la existencia de estos procesos puede provocar un alargamiento aparente del decaimiento temporal de la luminiscencia del ion aceptor alterando ficticiamente su valor de vida media [41].

3.5.2 Transferencia de energía no-radiativa

En este caso la energía se transfiere desde el ion donor al aceptor sin mediar fotones. Como se ha mencionado, la transferencia de energía no-radiativa puede clasificarse de diversas formas dependiendo del criterio que se emplee:

- 1) Atendiendo a la conservación de energía, se habla de transferencia:
 - Resonante, en el que las diferencias energéticas entre los estados de mayor y menor energía, de los iones donor y aceptor son iguales, Fig. 3.5(a).
 - No resonante o asistida por fonones, cuando existe una diferencia de energía significativa ($\Delta\epsilon$) entre la cedida por el donor y la percibida por el aceptor que es cedida a la red, Fig. 3.5(b).
- 2) Si nos fijamos en los mecanismos involucrados, podemos distinguir entre procesos de:
 - Difusión o migración, en el que el ion donor y el aceptor son de la misma especie y la transferencia implica los mismos niveles en ambos iones. En este caso, la energía se difunde, sin pérdida, por la red cristalina, Fig. 3.6(a).
 - Relajación cruzada, se trata de un proceso que involucra a distintos iones o transiciones. Así, en la Fig. 3.6(b), la transición donora $|D_3\rangle \rightarrow |D_2\rangle$ cede de forma parcial o total su energía a la transición aceptora $|A_1\rangle \rightarrow |A_2\rangle$.

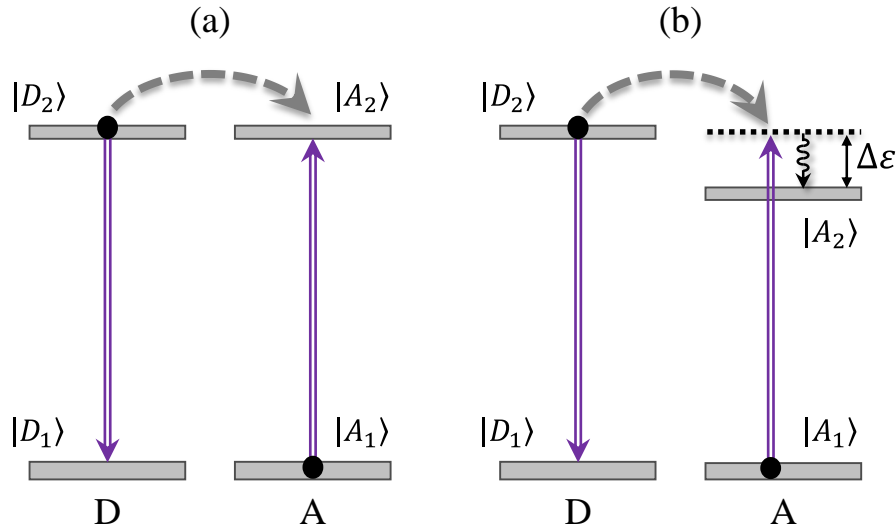


Fig. 3.5 (a) Transferencia de energía no-radiativa de tipo resonante entre un ion donador, D, y un ion aceptor, A. (b) Transferencia de energía no-radiativa de tipo asistida por fonones.

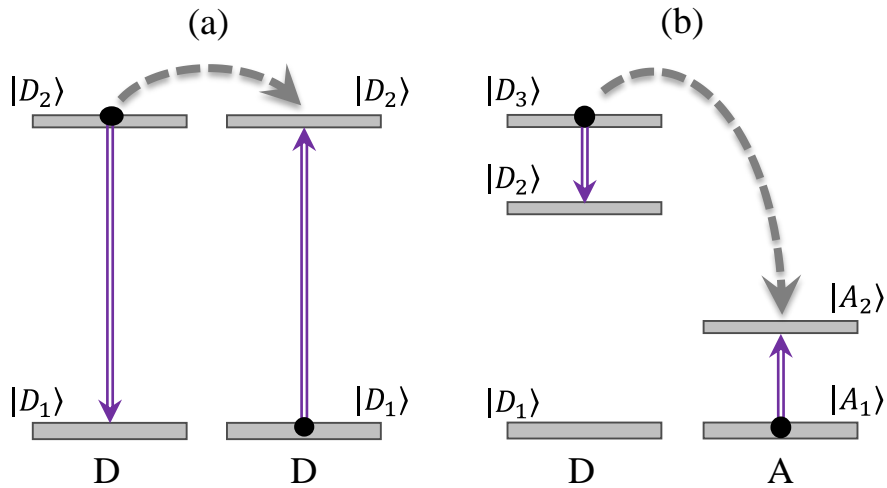


Fig. 3.6 (a) Proceso de migración: (a) transferencia a un aniquilador de la luminiscencia, y (b) transferencia con relajación parcial del ion donador.

3.6 Caracterización microscópica de la transferencia de energía

La transferencia de energía no-radiativa fue estudiada inicialmente de forma cuantitativa por Förster [42] considerando las interacciones mutuas. En general, son interacciones coulombianas o electrostáticas de tipo van der Waals entre los dos iones; que tratado a primer orden, se puede considerar una interacción tipo dipolo-dipolo.

Posteriormente, Dexter [43] extendió la teoría para incluir la interacción a órdenes multipolares superiores y la interacción de intercambio.

Se puede definir de forma general la probabilidad de transferencia no-radiativa entre donador y aceptor (P_{DA}) por medio de la expresión [44]:

$$P_{DA} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle D_2 A_1 | \mathcal{H}_{DA} | D_1 A_2 \rangle|^2 \int g_D(v) g_A(v) dv \quad (3.25)$$

donde \hbar es la constante reducida de Planck, \mathcal{H}_{DA} es el hamiltoniano de interacción entre los dos iones; D_1 , D_2 , A_1 y A_2 son los estados de menor y mayor energía de los iones donador y aceptor respectivamente.

Los principales tipos de interacción entre iones que pueden originar procesos de transferencia de energía no-radiativa son la interacción coulombiana o electrostática y, en menor medida, la interacción de intercambio.

En el caso de la interacción coulombiana, el hamiltoniano de interacción se puede describir por medio de [44]:

$$\mathcal{H}_{DA}^{Coulomb} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\vec{r}_{Di} - \vec{r}_{Aj} - \vec{R}|} \quad (3.26)$$

donde ϵ_0 es la permitividad eléctrica del vacío, \vec{r}_{Di} y \vec{r}_{Aj} son las posiciones de los electrones i -ésimo y j -ésimo de los iones donador y aceptor respectivamente, \vec{R} es la posición del ion aceptor respecto de la del donador y el sumatorio se extiende a todos los electrones presentes en la capa 4f de los iones donador y aceptor.

Dado que por lo general se cumple que $\vec{R} \gg \vec{r}_{Di}, \vec{r}_{Aj}$, se puede realizar un desarrollo en armónicos esféricos del hamiltoniano $\mathcal{H}_{DA}^{Coulomb}$ [39]. Así, la probabilidad de transferencia ($P_{DA}^{Coulomb}$) se puede expresar como una serie de términos, correspondientes a los distintos órdenes multipolares, que muestran diferentes dependencias con la distancia R entre donador y aceptor, según la expresión:

$$P_{DA}^{Coulomb} = \frac{C_{DA}^{(6)}}{R^6} + \frac{C_{DA}^{(8)}}{R^8} + \frac{C_{DA}^{(10)}}{R^{10}} + \dots = \sum_S \frac{C_{DA}^{(S)}}{R^S} \quad (3.27)$$

donde los valores que toma S están asociados con el orden de la interacción ($S = 6$ para dipolo-dipolo, $S = 8$ para dipolo-cuadrupolo, $S = 10$ para cuadrupolo-cuadrupolo,...) y $C_{DA}^{(S)}$ representa el coeficiente microscópico de transferencia de energía a orden S .

La cuantificación de los coeficientes microscópicos (o microparámetros) ha sido abordada por distintos autores. La primera solución fue propuesta por Förster para el caso dipolo-dipolo [42], y posteriormente extendida para órdenes superiores por Dexter [43] quienes obtuvieron una expresión en función de magnitudes espectroscópicas experimentales. En esta aproximación, los coeficientes microscópicos son proporcionales a la probabilidad de transición radiativa del ion donador, a la sección eficaz de absorción del ion aceptor y al solapamiento espectral de las formas de línea, correspondientes a la emisión y a la absorción de los iones donador y aceptor respectivamente.

Posteriormente, Kushida desarrolló el formalismo aplicado específicamente a iones lantánidos trivalentes empleando para ello la teoría de Judd-Ofelt. En este caso determinó que los microparámetros son proporcionales al solapamiento espectral, al producto de las probabilidades de transición radiativa de los iones donador y aceptor, y a los elementos reducidos de matriz correspondientes a las transiciones involucradas [45].

En el caso de la interacción de intercambio, debida al solapamiento de las funciones de onda electrónica de los iones donador y aceptor [43], el hamiltoniano de interacción se puede evaluar por medio de la expresión [39]:

$$\mathcal{H}_{DA}^{inter} = - \sum_{i,j} J_{ij} \left(\frac{1}{2} + 2 \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \right) \quad (3.28)$$

donde J_{ij} es el denominado tensor de intercambio, \vec{S}_i y \vec{S}_j representan el espín correspondiente al electrón i -ésimo y j -ésimo de los iones donador y aceptor

respectivamente y el sumatorio se extiende a todos los electrones de las capas 4f de los iones donador y aceptor.

En el caso de que todos los orbitales tengan la misma dependencia radial asintótica ($\sim e^{-r/r_0}$, donde r_0 es el radio de Bohr efectivo), al introducir el hamiltoniano de intercambio en la expresión (3.25), se obtiene para la probabilidad de transferencia el siguiente resultado [39,44]:

$$P_{DA}^{inter} = \chi e^{\frac{-2R}{r_0}} \quad (3.29)$$

donde χ es una constante de proporcionalidad, y R es la distancia entre dichos iones. Dado que la probabilidad de transferencia disminuye exponencialmente al aumentar la distancia entre iones, solo cuando la distancia sea muy próxima (en el caso de encontrarse en una matriz cristalina, esto se traduce en posiciones de primeros o segundos vecinos), los iones se encontrarán lo suficientemente cerca como para que la interacción de intercambio sea apreciable.

Cabe mencionar que si bien existen otras interacciones de orden superior, como la interacción magnética (donde el campo magnético generado por el ion donador interacciona con el momento dipolar magnético del ion aceptor), en general son despreciables frente a las interacciones mencionadas [44].

Hasta el momento se ha considerado que las diferencias de energía entre los niveles involucrados de los iones donadores y aceptores son despreciables, es decir la transferencia de energía resonante. No obstante, se dan situaciones en las que la transferencia de energía sucede entre transiciones que no presentan una perfecta resonancia energética, de tal forma que la integral de solapamiento es prácticamente nula ($\int g_D(\nu) g_A(\nu) d\nu \cong 0$). En estos casos, el proceso de transferencia de energía precisa de la participación de fonones cuya energía compensa la diferencia energética existente entre las transiciones donadora y aceptora [36,44].

La probabilidad de transferencia de energía asociada a un mecanismo que precisa la emisión de un fonón de energía $\hbar\omega = \Delta\epsilon$ está descrita por la ecuación:

$$P_{DA}^{fon} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle D_2 A_1 | \mathcal{H}_{DA} | D_1 A_2 \rangle|^2 C [n(T) + 1] \int g_D(E) g_A(E - \hbar\omega) dE \quad (3.30)$$

donde C es el parámetro de acoplamiento ion-fonón, que en el caso de iones lantánidos trivalentes toma valores próximos a uno [46] y $n(T)$ simboliza la densidad de fonones a la temperatura T (Ec. (3.23)).

Cuando la diferencia energética $\Delta\epsilon$ es mayor que la energía del fonón de corte (el de mayor energía existente en la matriz), el proceso de transferencia de energía es asistido por la creación de múltiples fonones. En esta situación, la probabilidad de transferencia se puede determinar por medio de la expresión [34,36]:

$$P_{DA}^{fon}(\Delta\epsilon) = P_{DA}^{fon}(0) \exp(-\beta\Delta\epsilon) \quad (3.31)$$

donde β es un parámetro que depende de la temperatura [44].

3.7 Caracterización macroscópica de la transferencia de energía

Hasta el momento se ha analizado la transferencia de energía desde un punto de vista puramente microscópico. Sin embargo, en determinadas situaciones puede ser más conveniente tratar el problema desde un punto de vista macroscópico. En estos casos la caracterización de la transferencia de energía, y la correspondiente cuantificación de su probabilidad, se lleva a cabo a partir de experimentos luminiscentes [47].

En particular, en presencia de mecanismos de transferencia de energía, el decaimiento luminiscente de los iones donores será debido al decaimiento intrínseco (conexiones radiativas y no-radiativas), a la interacción directa con los iones aceptores y/o a la migración de la excitación entre los iones donores antes de alcanzar un centro aceptor [48]. De esta forma se puede distinguir entre tres regímenes para el comportamiento del decaimiento temporal de los iones donores [40,49]:

-
- Régimen de transferencia directa ($W_{DD}/W_{DA} \approx 0$) cuando el proceso de migración entre donores es despreciable frente al de transferencia donor-aceptor.
 - Régimen limitado por difusión ($W_{DD} \approx W_{DA}$), los procesos de difusión entre donores y de transferencia donor-aceptor son comparables.
 - Régimen de difusión rápida ($W_{DD} \gg W_{DA}$), la probabilidad de difusión es mucho mayor que la probabilidad de transferencia donor-aceptor.

donde W_{DD} y W_{DA} representan respectivamente la probabilidad de migración donor-donor y transferencia directa donor-aceptor.

Régimen de transferencia directa

El caso más sencillo que se puede estudiar es el de un ion donor rodeado de un gran número de iones aceptores. Si se considera que los iones aceptores se distribuyen aleatoriamente con una concentración constante (N_A) en una esfera en torno al ion donor, se puede evaluar la probabilidad de transferencia directa (W_{DA}) del ion donor a un aceptor por medio de la expresión [47]:

$$W_{DA} = N_A \int_{R_{min}}^{\infty} P_{DA}(R) 4\pi R^2 dR \quad (3.32)$$

donde la integral se extiende desde R_{min} , que es la distancia más corta a la que se puede encontrar el aceptor, correspondiendo en general a la distancia a primeros vecinos), hasta el límite del volumen del material, que se puede considerar como infinito.

Aplicando este resultado a una interacción multipolar $P_{DA}^{Coulomb}$, dada por la Ec. (3.27), el decaimiento temporal de la luminiscencia del ion donor está descrito por la ecuación [47]:

$$I(t) = \exp \left[-\frac{t}{\tau_{D0}} - \Gamma \left(1 - \frac{3}{S} \right) \frac{N_A}{N_{A0}} \left(\frac{t}{\tau_{D0}} \right)^{3/S} \right] \quad (3.33)$$

donde τ_{D0} es la constante de decaimiento del donador en ausencia de activadores, Γ es la función gamma, S el orden multipolar de la interacción, y N_{A0} es la concentración crítica de aceptores que se define como la concentración a la que la probabilidad de transferencia entre donador y aceptor es igual a la probabilidad de desexcitación intrínseca del ion donador.

Régimen limitado por difusión

En el caso en el que se tenga concentraciones suficientemente elevadas de iones donadores y/o aceptores se ha de tener en cuenta los procesos de difusión, los cuales ayudan a que la excitación se difunda por la red hasta alcanzar iones donadores que se encuentren suficientemente cerca de algún centro aceptor [40]. En esta situación obtener un resultado analítico general es de elevada complejidad [50-52]; no obstante, para tiempos suficientemente largos, se ha demostrado que la intensidad luminiscente presenta un decaimiento exponencial simple [48]. En este caso, la probabilidad de transferencia de energía es constante y la vida media del ion donador ($\tau_{D,eff}$) puede obtenerse a partir de la expresión:

$$\frac{1}{\tau_{D,eff}} = \frac{1}{\tau_{D0}} + W_{eff} \quad (3.34)$$

donde W_{eff} es el ritmo de decaimiento asociado a los procesos de transferencia con difusión, y se puede entender como una probabilidad de transferencia efectiva que engloba todos los procesos de transferencia que tienen lugar en el sistema.

En el caso de transferencia de energía limitada por difusión, las probabilidades de difusión entre donadores y de transferencia directa donador-donador son del mismo orden de magnitud. Existirá por tanto una competencia entre el decaimiento espontáneo y el proceso de transferencia de energía. En esta situación, suponiendo interacciones de tipo dipolo-dipolo, se obtiene la siguiente expresión para la probabilidad de transferencia efectiva [40]:

$$W_{eff} = V N_D N_A \quad (3.35)$$

donde N_D y N_A son las concentraciones de iones donador y aceptor respectivamente, y V es el coeficiente macroscópico de transferencia de energía en el régimen limitado por difusión, que depende de los tipos de interacción que tienen lugar en el sistema.

Régimen de difusión rápida

Finalmente, en la transferencia de energía en el régimen de difusión rápida la probabilidad de migración entre iones donores es mayor que el decaimiento espontáneo o la probabilidad de transferencia directa donador-aceptor, situación que sucede habitualmente para altos niveles en la concentración de iones donores. Bajo estas condiciones el proceso de difusión se satura con el aumento de concentración y, por lo tanto, la probabilidad de transferencia efectiva resulta ser independiente de la concentración de iones donores, pudiendo describirse por medio de la ecuación [40]:

$$W_{eff} = U N_A \quad (3.36)$$

siendo U el coeficiente macroscópico de transferencia de energía en el régimen de difusión rápida, el cual depende de las posibles interacciones que tengan lugar en el material.

3.8 Procesos de Up-Conversion

Existen casos en los que, por medio de algún mecanismo, la excitación provoca la población de niveles más energéticos que los que corresponden a la energía de excitación, dando lugar a emisiones de longitud de onda más corta de las que cabría esperar, a esta situación se denomina *up-conversion*.

En el apartado anterior se han descrito diversos mecanismos de transferencia de energía, en todos los casos se ha supuesto que el ion aceptor se encuentra en el estado fundamental. Sin embargo, si la transferencia de energía involucra a algún estado excitado del ion aceptor, es posible alcanzar niveles desde los que se puede producir luminiscencia con una energía superior a la que inicialmente se bombea el sistema. En la Fig. 3.7 se muestran los diversos mecanismos que dan lugar a procesos de conversión de energía, se incluye la eficiencia relativa de dichos procesos en los

materiales indicados [53]. Así se distingue entre dos transferencias consecutivas (a), absorción en dos pasos (b), transferencia cooperativa (c), luminiscencia cooperativa (d) y absorción de dos fotones (e). Como se indica en la figura, el proceso más eficiente es aquel en el que se producen dos transferencias de energía consecutivas (Fig. 3.7(a)), donde la primera puebla un estado excitado del ion aceptor, y la segunda involucra dicho nivel excitado, para alcanzar otro multiplete de mayor energía. Adicionalmente, en ocasiones es posible que se den transferencias de energía adicionales sucesivas, alcanzando niveles aún más energéticos; de esta forma es posible obtener emisiones de up-conversion de alta energía en el rango azul y ultravioleta por medio de excitación infrarroja [54-58].

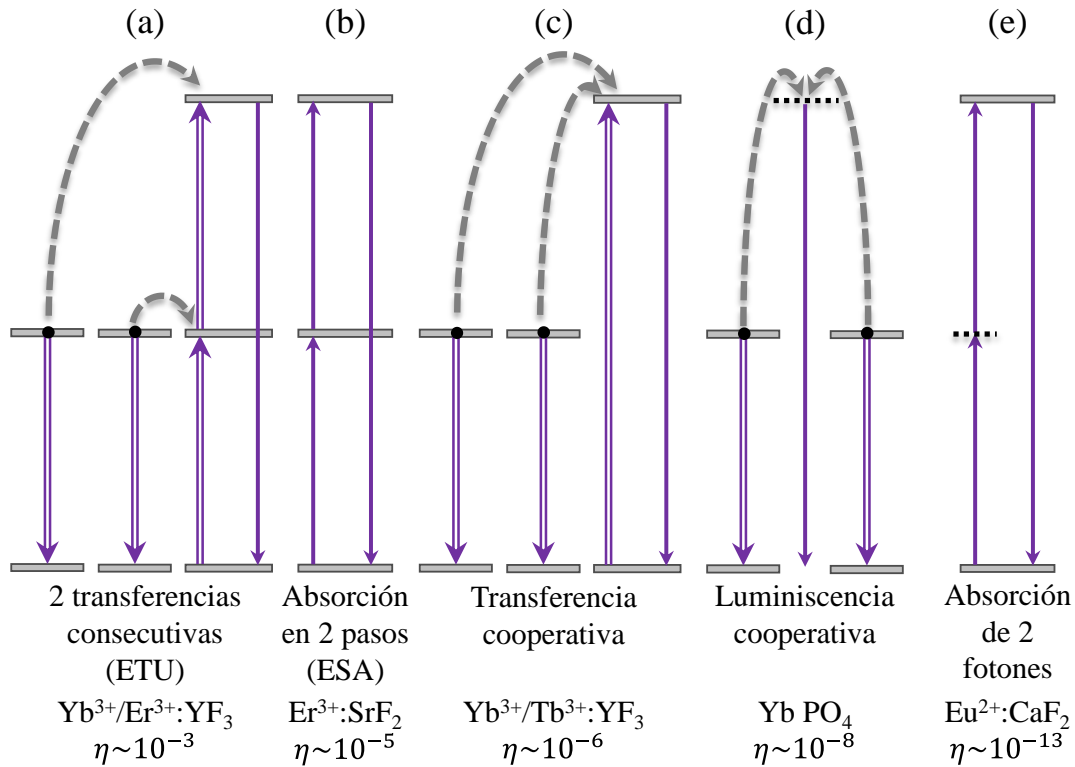


Fig. 3.7 Varios procesos de up-conversion a dos fotones con sus eficiencias relativas en los materiales indicados.

La mayoría de iones lantánidos son susceptibles de presentar fenómenos de up-conversion bajo una selección adecuada en las condiciones de excitación. Los procesos de up-conversion pueden reducir la eficiencia de determinados dispositivos fotónicos tales como láseres y amplificadores ópticos, cuando el estado metaestable es un nivel donador [59-61], tal y como ocurre en amplificadores basados en Er^{3+} con una alta concentración de iones activos [62]. No obstante, los materiales susceptibles de generar

emisiones de up-conversion de forma eficiente muestran un alto interés para la generación de emisiones de alta energía, como son los láseres de emisión azul o ultravioleta que son bombeados por medio de láseres en el rango infrarrojo cercano [63-66].

En los últimos tiempos se ha prestado un especial interés en el estudio y optimización de materiales micro- y nano-estructurados dopados con lantánidos que muestran un gran potencial en aplicaciones biológicas de generación de imagen y biodetección, tanto en muestras *in vitro* como *in vivo*, frente a otros de uso tradicional debido a su reducido tamaño, alta estabilidad química y la baja toxicidad [67-79]. Adicionalmente, la generación de luz visible a partir de excitación infrarroja (que es mucho menos dañina que la radiación ultravioleta empleada tradicionalmente) posibilita una mayor profundidad de penetración y un alto contraste en la obtención de imágenes [74-79].

En general, en un proceso de up-conversion producido por múltiples absorciones o transferencias de energía, existe una relación entre la intensidad de emisión y la intensidad de excitación. De forma general, en ausencia de efectos de saturación, la intensidad de emisión (I_{emi}) y la intensidad de excitación (I_{exc}) estarán relacionadas mediante [80]:

$$I_{emi} \propto (I_{exc})^n \quad (3.37)$$

donde n representa en número de fotones que intervienen en el proceso, o de forma equivalente, el número de procesos de transferencia de energía necesarios para poblar el nivel emisor.

3.9 Formalismo de ecuaciones dinámicas

El formalismo de ecuaciones dinámicas es de elevada utilidad a la hora de establecer modelos que permitan estudiar y caracterizar las propiedades espectroscópicas de los iones activos bajo distintas condiciones de excitación. En particular, resulta de especial interés cuando se estudian sistemas en los que se pueden producir múltiples procesos de transferencia de energía, absorción de estado excitado, procesos de up-conversion, etc. [44,80-82]. En estos casos, la evolución temporal de los distintos niveles implicados

puede ser de elevada complejidad. En esta situación, el empleo de las ecuaciones dinámicas permite obtener analítica o numéricamente el decaimiento de las poblaciones asociadas a los distintos multipletes en función del flujo de bombeo, y parámetros espectroscópicos básicos tales como probabilidades de transición, y de los niveles de concentración de iones donores y aceptores.

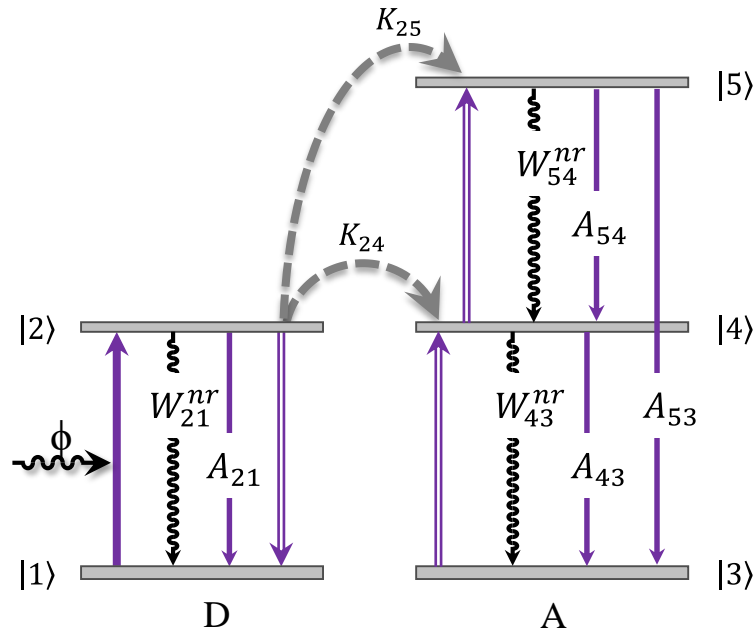


Fig. 3.8 Esquema de un sistema que presenta “up-conversion” debido a varias transferencias de energía consecutivas.

A modo de ejemplo, se van a exponer las ecuaciones dinámicas de un sistema como el que se ilustra en la Fig. 3.8. Sean N_i (con $i = 1, 2, 3, 4, 5$) las poblaciones de los distintos multipletes $|i\rangle$ de los iones donor y aceptor. Si denominamos ϕ a un flujo constante de fotones de bombeo que alcanzan la muestra por unidad de área y de tiempo, la densidad de iones donores que se excitan al nivel $|2\rangle$, se puede expresar como $\sigma\phi N_1$ (donde σ es la sección eficaz de absorción y N_1 es la población presente en el estado fundamental del ion donor).

Los iones donores que se encuentran excitados en el multiplete $|2\rangle$ se pueden relajar al estado fundamental por medio de la transición $|2\rangle \rightarrow |1\rangle$ con una probabilidad de desexcitación total (radiativa, A_{21} , y no-radiativa, W_{21}^{nr}) dada por el valor $A_{2m} = A_{21} + W_{21}^{nr}$, o pueden decaer transfiriendo su energía a una serie de estados excitados del ion aceptor; de tal forma que se alcanzan sucesivamente niveles cada vez más energéticos. Una primera transferencia de energía desde el ion donor $|2\rangle \rightarrow |1\rangle$: $|3\rangle \rightarrow |4\rangle$,

caracterizada mediante el parámetro K_{24} , puebla el primer nivel excitado del ion aceptor. Posteriormente una segunda transferencia ($|2\rangle \rightarrow |1\rangle$; $|4\rangle \rightarrow |5\rangle$), con un parámetro K_{25} , promueve al ion aceptor desde el primer al segundo estado excitado. Por último, los niveles excitados del ion aceptor ($|i\rangle$ con $i = 4, 5$) se relajan con una probabilidad de desexcitación total $A_{im} = W_{i,i-1}^{nr} + \sum_{j<i} A_{ij}$, que es la suma de la probabilidad de desexcitación no-radiativa más las probabilidades de desexcitación radiativas a cada uno de los niveles inferiores.

Teniendo en cuenta los procesos mencionados con sus respectivos parámetros, las ecuaciones dinámicas que describen la evolución temporal de las densidades de población de los distintos niveles del sistema mostrado en la Fig. 3.8, estarán dadas por:

$$\frac{d N_2}{d t} = \sigma \phi N_1 - (A_{21} + W_{21}^{nr}) N_2 - K_{24} N_2 N_3 - K_{25} N_2 N_4 \quad (3.38)$$

$$\frac{d N_4}{d t} = -(A_{43} + W_{43}^{nr}) N_4 + K_{24} N_2 N_3 - K_{25} N_2 N_4 + (A_{54} + W_{54}^{nr}) N_5 \quad (3.39)$$

$$\frac{d N_5}{d t} = -(A_{54} + A_{53} + W_{54}^{nr}) N_5 + K_{25} N_2 N_4 \quad (3.40)$$

$$N_1 + N_2 = N_D \quad (3.41)$$

$$N_3 + N_4 + N_5 = N_A \quad (3.42)$$

Como se puede apreciar, la resolución del sistema anterior para distintos valores de K_{24} y K_{25} , permitiría estudiar y analizar la influencia de los procesos de transferencia de energía sobre distintas propiedades espectroscópicas tales como el estado estacionario del sistema y/o valores de vida media que presenta el nivel donador y aceptor.

Para acceder a integrar estas ecuaciones dinámicas, se pueden realizar una serie de aproximaciones que permiten resolver el sistema de forma analítica:

- (1) Potencia de excitación baja. El número de iones en el estado fundamental es mucho mayor que los presentes en los estados excitados, por lo que se puede suponer que la población de los estados fundamentales es aproximadamente igual a la concentración total de los iones donores y aceptores. Es decir: $N_1 \cong N_D$ y $N_3 \cong N_A$
- (2) La población de cada estado excitado es mucho menor que la de cualquier otro de menor energía. De esta forma se puede suponer que el canal de relajación (radiativo y/o no-radiativo) desde un nivel más energético a otro de menor energía será despreciable como fuente de llenado de este último frente a otros mecanismos como la transferencia de energía.
- (3) La tasa de relajación de un nivel asociada a un proceso de transferencia a otro nivel más energético es despreciable frente a la correspondiente a un nivel de menor energía.

Por medio de la aproximación (2), teniendo en cuenta que $N_3 \gg N_4 \gg N_5$, se establece que la principal fuente de llenado de los niveles excitados del ion aceptor son los procesos de transferencia de energía desde el donor, siendo despreciable la fuente de llenado desde un nivel más energético.

La aproximación (3) supone que $K_{24}N_2N_3 \gg K_{25}N_2N_4$, por lo que se puede establecer que la principal fuente de vaciado del nivel excitado del ion donor (junto a su probabilidad de desexcitación espontánea) es la transferencia al primer nivel excitado del aceptor. De igual forma, para los niveles excitados del ion aceptor, la probabilidad de vaciado por transferencia a un nivel superior es despreciable frente a la probabilidad de desexcitación espontánea y a la probabilidad de llenado por transferencia desde un nivel inferior; esto en general será válido siempre que $N_3 \gg N_4 \gg N_5$.

Estas aproximaciones, si bien son muy restrictivas, permiten desacoplar el sistema dinámico, fijándonos en los términos de llenado de los distintos niveles, y obtener una solución analítica sencilla para el sistema estacionario. De este modo, el sistema de ecuaciones dinámicas queda de la forma:

$$\frac{d N_2}{d t} \simeq \sigma \phi N_D - A_{2m} N_2 - K_{24} N_2 N_A \quad (3.43)$$

$$\frac{d N_4}{d t} \simeq -A_{4m} N_4 + K_{24} N_2 N_A \quad (3.44)$$

$$\frac{d N_5}{d t} \simeq -A_{5m} N_5 + K_{25} N_2 N_4 \quad (3.45)$$

Si suponemos que excitamos el sistema con un bombeo constante, y dejamos que alcance el estado estacionario ($dN_i/dt = 0$), obtenemos el siguiente sistema de ecuaciones en función de las poblaciones N_i :

$$N_2 \simeq \frac{\sigma N_D}{A_{2m} + K_{24} N_A} \phi \quad (3.46)$$

$$N_4 \simeq \frac{K_{24} N_A}{A_{4m}} N_2 \quad (3.47)$$

$$N_5 \simeq \frac{K_{25}}{A_{5m}} N_2 N_4 \quad (3.48)$$

que es fácilmente resoluble. Si llamamos $C = \sigma N_D / (A_{2m} + K_{24} N_A)$ e introducimos los resultados correspondientes de las distintas poblaciones, se obtienen las siguientes relaciones:

$$N_2 \simeq C \phi \quad (3.49)$$

$$N_4 \simeq \frac{K_{24} N_A}{A_{4m}} C \phi \quad (3.50)$$

$$N_5 \simeq \frac{K_{25}}{A_{5m}} \frac{K_{24} N_A}{A_{4m}} C^2 \phi^2 \quad (3.51)$$

La intensidad de excitación, I_{exc} , es proporcional al flujo de fotones de bombeo ($I_{emi} \propto \phi$), mientras que la intensidad de emisión de cada nivel es proporcional a la población que se encuentra en dicho nivel. Teniendo en cuenta esto, se puede observar

por medio de la ec. (3.50), que la densidad de población del primer nivel excitado del aceptor ($|4\rangle$), y por tanto la intensidad de emisión asociada, depende linealmente de la potencia de excitación, teniendo una dependencia con la potencia de bombeo similar a la que muestra el nivel excitado del ion donador ($|2\rangle$) como indica la ec. (3.49). En cambio, la intensidad de emisión asociada al nivel $|5\rangle$, que se puebla por medio de dos procesos consecutivos de transferencia de energía, y por lo tanto es necesario absorber dos fotones de excitación previamente, mantiene una dependencia cuadrática con la potencia de bombeo (ec. (3.51)).

3.10 Bibliografía

- [1] N.G. Connelly, T. Damhus, R.M. Hartshorn, A.T. Hutton, Nomenclature of Inorganic Chemistry: IUPAC Recommendations 2005, Royal Society of Chemistry, 2005.
- [2] B. Henderson, G.F. Imbusch, Optical Spectroscopy of Inorganic Solids, Oxford University Press, New York, 1989.
- [3] B.G. Wybourne, Spectroscopic properties of rare earths, Interscience Publishers, New York, 1965.
- [4] C.J. Foot, Atomic physics, Oxford University Press, 2005.
- [5] B. Di Bartolo, Optical interactions in solids, Wiley, New York, 1968.
- [6] Liu-Jacquier, B. Jacquier, Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials, Springer, 2005.
- [7] G.H. Dieke, H.M. Crosswhite, Appl. Opt. 2 (1963) 675.
- [8] S.F. Carter, D. Szebesta, S.T. Davey, R. Wyatt, M.C. Brierley, P.W. France, Electronics Letters 27 (1991) 628.
- [9] W. Krupke, IEEE Journal of Quantum Electronics 10 (1974) 450.
- [10] R.P. Rao, D.J. Devine, Journal of Luminescence 87–89 (2000) 1260.
- [11] J.A. Mares, M. Nikl, K. Nitsch, N. Solovieva, A. Krasnikov, S. Zazubovich, Journal of Luminescence 94–95 (2001) 321.
- [12] W. van Schaik, S. Lizzo, W. Smit, G. Blasse, Journal of The Electrochemical Society 140 (1993) 216.
- [13] K. Wei, D.P. Machewirth, J. Wenzel, E. Snitzer, G.H. Sigel, Optics Letters 19 (1994) 904.
- [14] A. Hemming, N. Simakov, J. Haub, A. Carter, Optical Fiber Technology 20 (2014) 621.
- [15] J.D.B. Bradley, M. Pollnau, Laser & Photonics Reviews 5 (2011) 368.
- [16] T. Komukai, T. Yamamoto, T. Sugawa, Y. Miyajima, IEEE Journal of Quantum Electronics 31 (1995) 1880.
- [17] J.D. Minelly, W.L. Barnes, R.I. Laming, P.R. Morkel, J.E. Townsend, D.N. Payne, S.G. Grubb, IEEE Photonics Technology Letters (Institute of Electrical and Electronics Engineers); (United States) (1993) Medium: X; Size: Pages: 301.
- [18] Y. Jeong, J.K. Sahu, D.N. Payne, J. Nilsson, Opt. Express 12 (2004) 6088.
- [19] B.R. Judd, Physical Review 127 (1962) 750.
- [20] G.S. Ofelt, The Journal of Chemical Physics 37 (1962) 511.
- [21] B. Walsh, in: B. Di Bartolo, O. Forte (Eds.), Advances in Spectroscopy for Lasers and Sensing, Springer Netherlands, 2006, p. 403.
- [22] G. Cormier, J.A. Capobianco, C.A. Morrison, A. Monteil, Physical Review B 48 (1993) 16290.

- [23] J.M. de Mendívil, G. Lifante, M.C. Pujol, M. Aguiló, F. Díaz, E. Cantelar, *Journal of Luminescence* 165 (2015) 153.
- [24] L. Núñez, G. Lifante, F. Cussó, *Applied Physics B* 62 (1996) 485.
- [25] L. Zundu, C. Xueyuan, Z. Tingjie, *Optics Communications* 134 (1997) 415.
- [26] M. Dejneka, E. Snitzer, R.E. Riman, *Journal of Luminescence* 65 (1995) 227.
- [27] P. Babu, C.K. Jayasankar, *Physica B: Condensed Matter* 279 (2000) 262.
- [28] W.T. Carnall, H. Crosswhite, H.M. Crosswhite, Energy level structure and transition probabilities in the spectra of the trivalent lanthanides in LaF_3 . ; Argonne National Lab. (ANL), Argonne, IL (United States), 1978, p. Medium: ED; Size: 195 p.
- [29] M.J. Weber, *Physical Review* 157 (1967) 262.
- [30] M.P. Hehlen, M.G. Brik, K.W. Krämer, *Journal of Luminescence* 136 (2013) 221.
- [31] P. Goldner, F. Auzel, *Journal of Applied Physics* 79 (1996) 7972.
- [32] F. Auzel, *Journal of Alloys and Compounds* 380 (2004) 9.
- [33] W. Seeber, E.A. Downing, L. Hesselink, M.M. Fejer, D. Ehrt, *Journal of Non-Crystalline Solids* 189 (1995) 218.
- [34] B. Di Bartolo, V. Goldberg, *Radiationless processes*, Springer US, 1980.
- [35] L.A. Riseberg, H.W. Moos, *Physical Review* 174 (1968) 429.
- [36] T. Miyakawa, D.L. Dexter, *Physical Review B* 1 (1970) 2961.
- [37] C.B. Layne, W.H. Lowdermilk, M.J. Weber, *Physical Review B* 16 (1977) 10.
- [38] M.F.H. Schuurmans, J.M.F.v. Dijk, *Physica B* 123 (1984) 131.
- [39] B. Di Bartolo, in: B. Di Bartolo (Ed.), *Energy Transfer Processes in Condensed Matter*, Springer US, Boston, MA, 1984, p. 103.
- [40] F. Auzel, in: B. Di Bartolo, V. Goldberg (Eds.), *Radiationless processes*, published in cooperation with NATO Scientific Affairs Division [by] Plenum Press, 1980, p. 213.
- [41] F. Auzel, F. Bonfigli, S. Gagliari, G. Baldacchini, *Journal of Luminescence* 94–95 (2001) 293.
- [42] T. Förster, *Annalen der Physik* 437 (1948) 55.
- [43] D.L. Dexter, *The Journal of Chemical Physics* 21 (1953) 836.
- [44] J. Fernández, F. Cussó, R. González, J. García Solé, *Láseres sintonizables de estado sólido y aplicaciones*, Universidad Autonoma de Madrid, 1989.
- [45] T. Kushida, *Journal of the Physical Society of Japan* 34 (1973) 1318.
- [46] A. Ellens, H. Andres, M.L.H. ter Heerdt, R.T. Wegh, A. Meijerink, G. Blasse, *Physical Review B* 55 (1997) 180.
- [47] M. Inokuti, F. Hirayama, *The Journal of Chemical Physics* 43 (1965) 1978.
- [48] M.J. Weber, *Physical Review B* 4 (1971) 2932.
- [49] R.K. Watts, H.J. Richter, *Physical Review B* 6 (1972) 1584.
- [50] M. Yokota, O. Tanimoto, *Journal of the Physical Society of Japan* 22 (1967) 779.

-
- [51] A. Brushtein, Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics 35 (1972) 882.
- [52] I.R. Martín, V.D. Rodríguez, U.R. Rodríguez-Mendoza, V. Lavín, E. Montoya, D. Jaque, The Journal of Chemical Physics 111 (1999) 1191.
- [53] F. Auzel, Chemical Reviews 104 (2004) 139.
- [54] J.E. Geusic, F.W. Ostermayer, H.M. Marcos, L.G.V. Uiter, J.P.v.d. Ziel, Journal of Applied Physics 42 (1971) 1958.
- [55] D. Matsuura, Applied Physics Letters 81 (2002) 4526.
- [56] W. Qin, C. Cao, L. Wang, J. Zhang, D. Zhang, K. Zheng, Y. Wang, G. Wei, G. Wang, P. Zhu, R. Kim, Optics Letters 33 (2008) 2167.
- [57] N. Rakov, G.S. Maciel, M.L. Sundheimer, L.d.S. Menezes, A.S.L. Gomes, Y. Messaddeq, F.C. Cassanjes, G. Poirier, S.J.L. Ribeiro, Journal of Applied Physics 92 (2002) 6337.
- [58] G. Wang, W. Qin, L. Wang, G. Wei, P. Zhu, R. Kim, Opt. Express 16 (2008) 11907.
- [59] P.J. Hardman, W.A. Clarkson, G.J. Friel, M. Pollnau, D.C. Hanna, IEEE Journal of Quantum Electronics 35 (1999) 647.
- [60] S.D. Jackson, Optics Communications 230 (2004) 197.
- [61] X. Zou, T. Izumitani, Journal of Non-Crystalline Solids 162 (1993) 68.
- [62] P.G. Kik, A. Polman, Journal of Applied Physics 93 (2003) 5008.
- [63] E. Heumann, S. Bär, K. Rademaker, G. Huber, S. Butterworth, A. Dening, W. Seelert, Applied Physics Letters 88 (2006) 061108.
- [64] M.-F. Joubert, Optical Materials 11 (1999) 181.
- [65] R. Scheps, Progress in Quantum Electronics 20 (1996) 271.
- [66] R.J. Thrash, L.F. Johnson, J. Opt. Soc. Am. B 11 (1994) 881.
- [67] G. Yi, H. Lu, S. Zhao, Y. Ge, W. Yang, D. Chen, L.-H. Guo, Nano Letters 4 (2004) 2191.
- [68] W. Feng, X. Zhu, F. Li, NPG Asia Mater 5 (2013) e75.
- [69] F. Wang, X. Liu, Chemical Society Reviews 38 (2009) 976.
- [70] F. Meiser, C. Cortez, F. Caruso, Angewandte Chemie International Edition 43 (2004) 5954.
- [71] J. Zhou, Y. Sun, X. Du, L. Xiong, H. Hu, F. Li, Biomaterials 31 (2010) 3287.
- [72] M. Haase, H. Schäfer, Angewandte Chemie International Edition 50 (2011) 5808.
- [73] H. Dong, L.-D. Sun, C.-H. Yan, Nanoscale 5 (2013) 5703.
- [74] W. Feng, T. Wee Beng, Z. Yong, F. Xianping, W. Minquan, Nanotechnology 17 (2006) R1.
- [75] D.K. Chatterjee, A.J. Rufaihah, Y. Zhang, Biomaterials 29 (2008) 937.
- [76] F. Wang, D. Banerjee, Y. Liu, X. Chen, X. Liu, Analyst 135 (2010) 1839.
- [77] D.K. Chatterjee, M.K. Gnanasammandhan, Y. Zhang, Small 6 (2010) 2781.
- [78] C. Wang, H. Tao, L. Cheng, Z. Liu, Biomaterials 32 (2011) 6145.
-

- [79] M. Wang, G. Abbineni, A. Clevenger, C. Mao, S. Xu, *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine* 7 (2011) 710.
- [80] M. Pollnau, D.R. Gamelin, S.R. Lüthi, H.U. Güdel, M.P. Hehlen, *Physical Review B* 61 (2000) 3337.
- [81] S. Guy, M.F. Joubert, B. Jacquier, M. Bouazaoui, *Physical Review B* 47 (1993) 11001.
- [82] W.P. Risk, T.R. Gosnell, A.V. Nurmikko, *Compact Blue-Green Lasers*, Cambridge University Press, Cambridge, 2003.

4 Técnicas experimentales

4.1	Introducción	72
4.2	Absorción óptica.....	72
4.3	Espectroscopía de fotoluminiscencia.....	75
4.3.1	Excitación continua	75
4.3.2	Excitación pulsada.....	78
4.4	Calibración del equipo experimental	80
4.4.1	Fundamentos teóricos.....	80
4.4.2	Calibración experimental	86
4.5	Bibliografía	90

4.1 Introducción

En este capítulo se realizará una breve introducción de los equipos y técnicas experimentales empleados en el desarrollo del presente trabajo.

4.2 Absorción óptica

La espectroscopía de absorción óptica permite determinar la atenuación que sufre un haz de luz al atravesar un material absorbente en función de la longitud de onda del haz incidente. En la actualidad las medidas de absorción óptica se realizan utilizando espectrofotómetros de doble haz. En estos equipos el haz procedente de una fuente incoherente (habitualmente una lámpara de filamento) se divide en dos para obtener un haz de señal y uno de prueba; el primero de ellos, $I(\lambda)$, atraviesa la muestra mientras que el segundo, $I_0(\lambda)$, se emplea como canal de referencia a fin de evitar posibles fluctuaciones en la intensidad de la fuente (véase la Fig. 4.1).

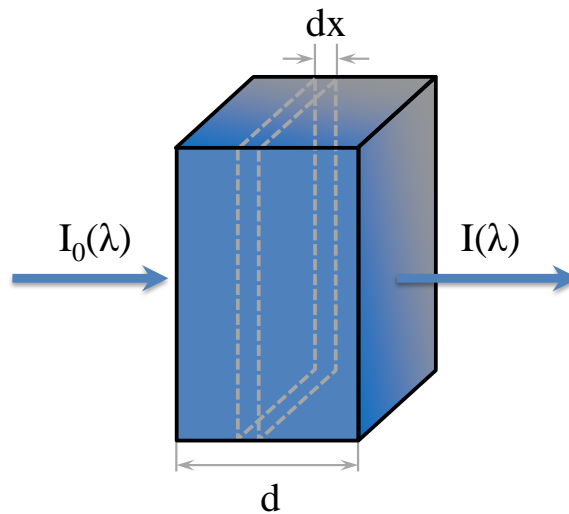


Fig. 4.1 Esquema de atenuación de una haz de luz debido a la absorción del material de espesor d .

A partir de las intensidades de sendos haces se define la densidad óptica como:

$$DO(\lambda) = -\log\left(\frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)}\right) \quad (4.1)$$

El coeficiente de absorción, $\alpha(\lambda)$, se define como la constante de proporcionalidad entre la variación de intensidad por unidad de intensidad ($dI(\lambda)/I(\lambda)$) y el elemento diferencial de espesor (dx) de la forma:

$$\frac{dI(\lambda)}{I(\lambda)} = -\alpha(\lambda)dx \quad (4.2)$$

Integrando esta expresión se obtiene una relación entre la intensidad incidente y la intensidad atenuada:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp(-\alpha(\lambda)d) \quad (4.3)$$

donde d es la distancia recorrida por el haz en la muestra, y en general coincide con el espesor del material. Por tanto, a diferencia de la densidad óptica, el coeficiente de absorción es independiente del espesor de la muestra. Teniendo en cuenta las ecuaciones (4.1) y (4.3) se puede comprobar que la densidad óptica y el coeficiente de absorción cumplen la relación:

$$\alpha(\lambda) = \frac{DO(\lambda)}{d \log e} = 2,303 \frac{DO(\lambda)}{d} \quad (4.4)$$

Adicionalmente, la absorción óptica también puede caracterizarse mediante la llamada la sección eficaz de absorción, $\sigma(\lambda)$; magnitud que es independiente tanto del espesor de la muestra (d) como de la concentración de centros ópticamente activos presentes en el material (N). Esta magnitud y se relaciona con el coeficiente de absorción y la densidad óptica a través de:

$$\sigma(\lambda) = \frac{\alpha(\lambda)}{N} = 2,303 \frac{DO(\lambda)}{d N} \quad (4.5)$$

En el caso de muestras micro- y nano-estructuradas, es habitual encontrarse en la literatura diversos métodos para obtener los espectros de absorción óptica, como son la suspensión del material en un cierto líquido [1], o su inserción en ciertas resinas que son endurecidas posteriormente para formar un material compuesto [2]. Dichos

métodos implican la incorporación del material estudiado en otro material “soporte” o sustrato (líquido o sólido), el cual puede interactuar con el material de estudio. Estas técnicas, si bien facilitan la medida del espectro de absorción, dificultan considerablemente el determinar de forma precisa el espesor de la muestra así como la concentración de iones activos presentes.

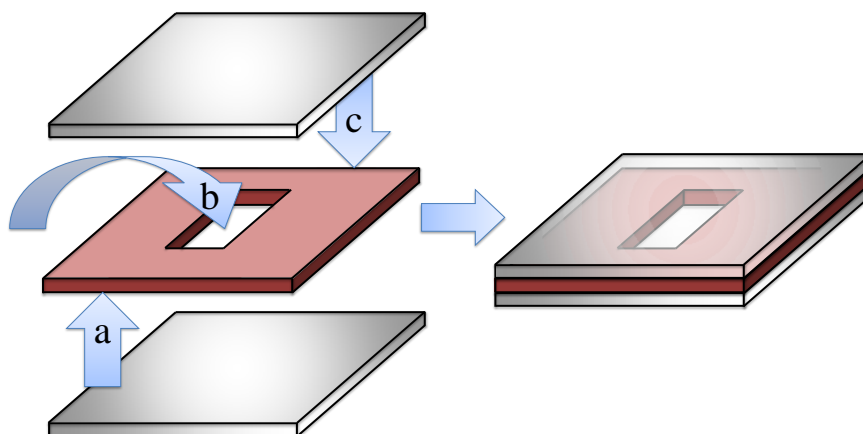


Fig. 4.2 Esquema del portamuestras diseñado para facilitar el manejo de muestras en polvo y la medida de espectros de absorción.

A fin de caracterizar el espectro de absorción de muestras en polvo, en el presente trabajo se ha diseñado un portamuestras que permite el manejo de éstas y facilita la medida del espectro de absorción, en la Fig. 4.2 se muestra dicho montaje. A fin de mantener confinada la cantidad de muestra, se utiliza una lámina de aluminio o de papel en la que se practica una abertura rectangular. A dicha lámina se le adhiere un cubreobjetos de microscopio en la parte inferior (a), formándose una cavidad en la que se introduce la muestra a estudiar (b), la cual se extiende y se compacta para rellenar al completo la abertura rectangular. Por último se procede a cerrar el portamuestras mediante un segundo cubreobjetos de microscopio (c). Este montaje permite el paso del haz señal, $I(\lambda)$, a través de la ventana rectangular. En el presente trabajo se han utilizado cubreobjetos comerciales, de 20 mm \times 20 mm, fabricados en vidrio BK7, material altamente transparente en el rango espectral 0,35 – 2 μm .

A la hora de realizar medidas de absorción con este montaje hay que tener en cuenta los procesos de esparcimiento de la luz (*scattering*) por partículas pequeñas, los cuales dispersan el haz de forma isótropa a medida que atraviesan la muestra, de tal forma que la cantidad de luz a la salida de la muestra en dirección al detector decrece al aumentar el espesor. En consecuencia, si la lámina presenta un espesor excesivo el haz

de señal llegará al detector con una intensidad muy débil y el espectrofotómetro no podrá discriminarla del ruido. Por otro lado, en el límite opuesto, si la lámina es demasiado delgada apenas habrá material que interaccione con el haz de señal, por lo que no se detectará ninguna absorción debida a la presencia del material. Por lo tanto, es preciso establecer un compromiso entre que haya suficiente cantidad de muestra y suficiente luz tras atravesar ésta para su análisis.

Los espectros de absorción presentados en esta memoria fueron medidos utilizando un espectrofotómetro de doble canal Perkin Elmer modelo Lambda 1050. El equipo está dotado de diversos detectores que le permiten operar en el rango espectral 190 - 3300 nm, en el rango ultravioleta-visible (190 - 860 nm) un fotomultiplicador (R6872), mientras que en el rango infrarrojo emplea dos detectores refrigerados por efecto Peltier: en el intervalo 860 - 1800 nm un detector de semiconductor (InGaAs) que es sustituido por un PbS que opera en el rango 1800 - 3300 nm.

4.3 Espectroscopía de fotoluminiscencia

4.3.1 Excitación continua

Tabla 4-1 Fuentes de excitación en régimen continuo empleadas en el desarrollo del presente trabajo.

Láser	Excitación	Principales emisiones (nm)	Marca/Modelo
Ar ⁺	CW	457,9; 488,0; 514,5	National Laser Company NLC 800
Ti ³⁺ :Zafiro	CW	700 - 1000	Spectra-Physics 3900S
Diodo	CW/(modulado)	~ 980	LIMO & OsTech
Diodo	CW/(modulado)	~ 810	LIMO & OsTech

El estudio espectroscópico de la luminiscencia bajo excitación continua, se llevó a cabo con diversas fuentes de excitación, tal y como se indica en la Tabla 4-1.

En el rango visible se ha empleado un láser de Ar⁺, el cual opera en régimen multilínea; en este caso la selección de la línea deseada se realizó mediante el uso de filtros.

En el rango infrarrojo cercano se empleó un láser de Ti^{3+} :Zafiro sintonizable en el intervalo espectral 700 – 1000 nm, con una anchura de banda inferior a 0,1 nm. Adicionalmente se emplearon sendos láseres de semiconductor (diodo) con emisiones características en torno a 810 nm y 980 nm.

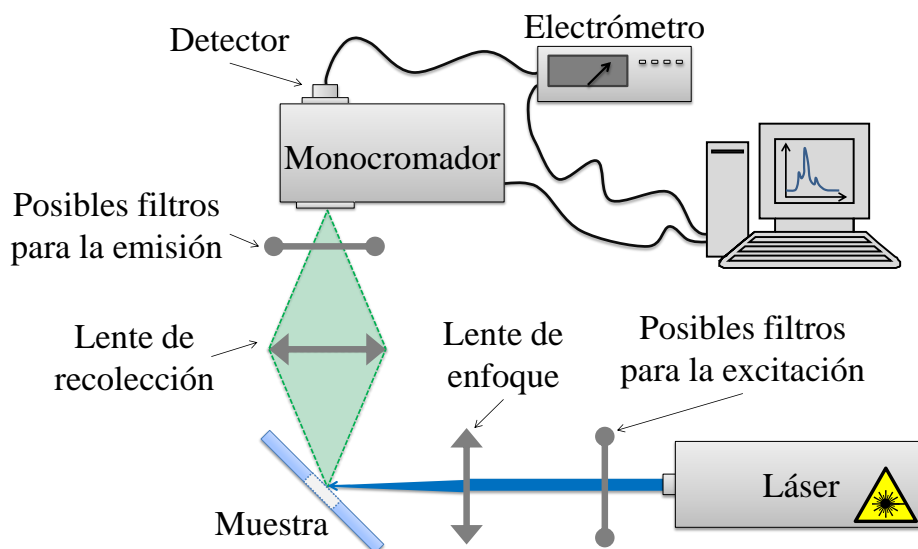


Fig. 4.3 Diagrama del sistema experimental empleado para el estudio de la luminiscencia bajo excitación continua.

El diagrama de bloques correspondiente al sistema experimental utilizado para las medidas de la luminiscencia bajo excitación continua se muestra en la Fig. 4.3. Dado que en muchas de las medidas que se presentan en este trabajo fue necesario mantener inalterada la geometría de excitación, las nano-partículas se montaron en los portamuestras detallados en la Fig. 4.2 y estos sobre un soporte para mantener fija la posición de la muestra respecto al haz de excitación. Las medidas de fotoluminiscencia se han realizado en una configuración de reflexión. El ángulo entre muestra y haz de excitación se eligió de tal forma que evitase, en la medida de lo posible, que la reflexión del haz de excitación atravesara la lente de recolección; de esta forma se minimiza la luminiscencia procedente del láser que llega al monocromador.

En el desarrollo de este trabajo se han empleado dos monocromadores: ARC modelo SpectraPro-500i, y Princeton Instruments modelo Acton SP-2500. Ambos modelos tienen la misma distancia focal, 50 cm, y están provistos de tres redes de difracción idénticas, cuyas características principales se detallan en la Tabla 4-2.

Tabla 4-2 Características técnicas de las redes de difracción disponibles en los monocromadores.

Características	Red #1	Red #2	Red #3
Líneas/mm	1200	600	300
"Blaze"	500	1000	2000
Rango óptimo de trabajo (nm)	330 – 900	650 – 1800	1300 – 3000

A la salida del monocromador se sitúa el detector encargado de transformar la intensidad luminosa seleccionada en una señal eléctrica proporcional. Se han empleado distintos detectores en función del rango espectral analizado.

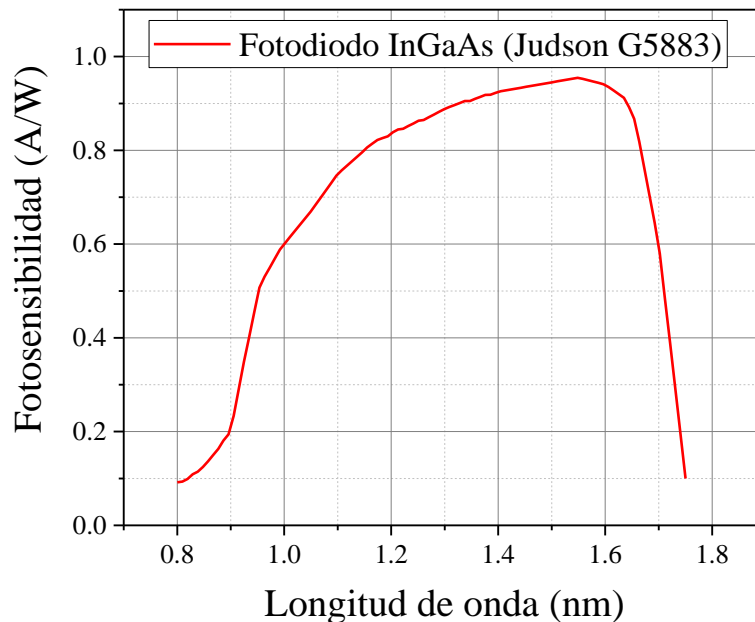


Fig. 4.4 Respuesta espectral del fotodiodo de InGaAs de Judson modelo G5883 a 25°C.

En la zona espectral infrarroja las medidas se realizaron por medio de un fotodiodo de InGaAs (Judson modelo G5883), cuya respuesta espectral se muestra en la Fig. 4.4.

Mientras que en el rango espectral visible se empleó un tubo fotomultiplicador Thorn EMI modelo 9558QB, en la Fig. 4.5 se presenta su respuesta espectral.

Por último, la señal eléctrica producida por el detector es amplificada y promediada por medio de un electrómetro (marca Keithley, modelo 6514), el cual se encuentra conectado a un ordenador, encargado del control y de la toma de datos. En particular

es el encargado de sincronizar el posicionamiento de la red de difracción del monocromador, y por tanto de la selección de la longitud de onda, junto a la toma de datos proporcionados por el electrómetro. La toma de datos y sincronismo de los distintos equipos de medida se encuentra automatizada.

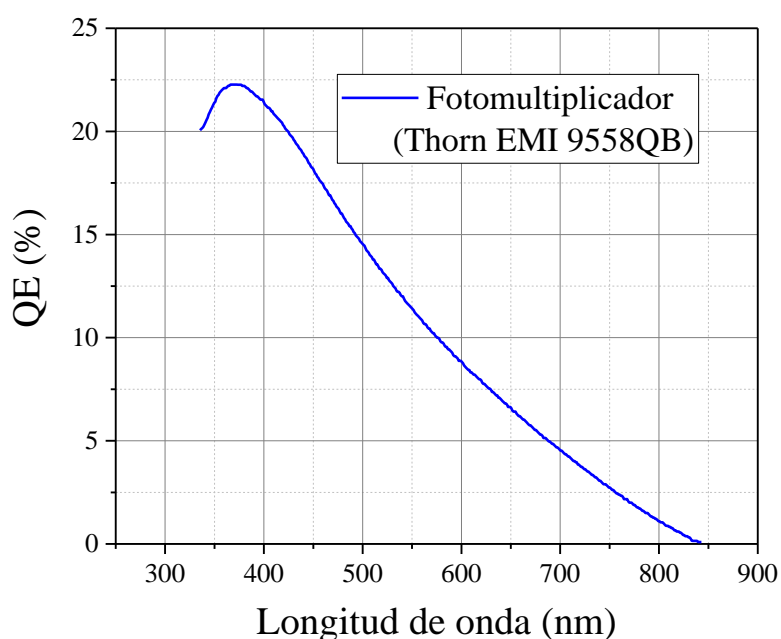


Fig. 4.5 Respuesta espectral del fotomultiplicador Thorn EMI modelo 9558QB.

En ciertas ocasiones, en las que se necesita mayor relación señal/ruido, se ha modulado el haz de emisión mediante un disco de paletas mecánico y se ha empleado un amplificador Lock-in (marca EGG, modelo 7220 DSP) para amplificar y promediar la señal, el cual tiene la capacidad de extraer una señal en fase con una cierta frecuencia de un entorno ruidoso y presenta mayor sensibilidad que el electrómetro.

4.3.2 Excitación pulsada

El montaje experimental empleado para el análisis espectroscópico en régimen pulsado es similar al empleado en el caso de excitación continua. Si bien los equipos para procesar la señal que se obtiene de los detectores difieren, debido a que en este caso la intensidad de la señal luminiscente varía en el tiempo. Este tipo de bombeo permite tanto el análisis del comportamiento temporal como el estudio de la emisión, en la Fig. 4.6 se muestra un diagrama del sistema experimental para el estudio espectroscópico bajo excitación pulsada.

Para la medida de vidas medias, es decir, para el promediado y registro del comportamiento temporal de la señal luminiscente, se utilizó un osciloscopio (marca Tektronix, modelo TDS 420) tal y como se indica en la Fig. 4.6 (opción (a)). Es necesario mencionar que en el caso de señales luminiscentes en rango infrarrojo, detección mediante fotodiodo, fue necesario emplear un preamplificador adicional debido a la baja sensibilidad de este tipo de detectores.

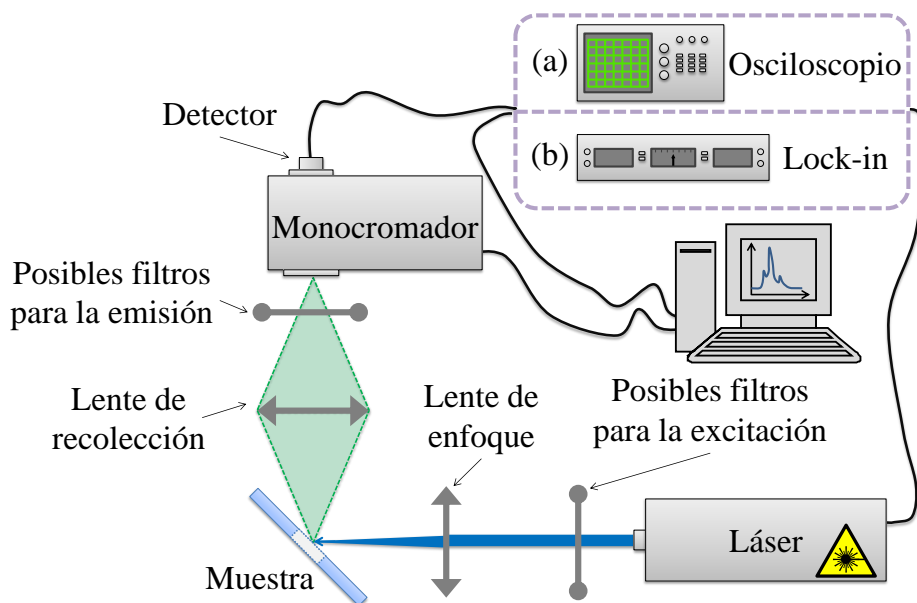


Fig. 4.6 Diagrama del sistema experimental empleado para el estudio bajo excitación pulsada (a) de las vidas medias, y (b) de los espectros de emisión.

La excitación pulsada también ha sido utilizada para obtener espectros de emisión, en este caso el promediado de la señal se realizó utilizando el amplificador lock-in (véase la Fig. 4.6 opción (b)).

La principal fuente de excitación pulsada que se ha empleado en este trabajo ha sido un láser de $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ (Spectra Physics modelo DCR 2/2A 3378) el cual produce pulsos a 1064 nm con una duración del pulso en torno a 10 ns , y una frecuencia de repetición de 10 Hz , que se traduce en una diferencia próxima a 100 ms entre pulso y pulso. Este láser está provisto de un generador de armónicos que permite obtener el segundo, tercer, y cuarto armónico de la emisión fundamental (532 nm , 355 nm , y 266 nm respectivamente).

Adicionalmente se ha empleado un Oscilador Paramétrico Óptico (OPO), marca Spectra Physics modelo Quanta-Ray MOPO-730, bombeado por medio del tercer armónico de un láser de $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$. Esta fuente de excitación coherente presenta un

cristal no lineal de BBO cuya rotación respecto al eje óptico del resonador permite la sintonización en un amplio rango espectral: 440 – 690 nm y 735 – 1800 nm, señal e “idler” respectivamente.

4.4 Calibración del equipo experimental

A fin de conocer la respuesta espectral del sistema experimental utilizado para medir la fotolumiscencia, se procedió a aplicar un método de calibración a partir de la emisión térmica de un filamento de wolframio empleando para ello una bombilla incandescente.

Debido a la necesidad de determinar la temperatura del filamento, y dada la imposibilidad de medirla directamente en él, se ha optado por una medida secundaria dependiente de la temperatura como es la resistencia de dicho filamento. Dado que la relación entre la resistencia del filamento y la temperatura a la que se encuentra depende de un cierto parámetro, como veremos a continuación, se han tomado espectros de emisión para varias temperaturas y en el proceso de ajuste por mínimos cuadrados se ha determinado dicho parámetro junto a la respuesta espectral del sistema experimental.

4.4.1 Fundamentos teóricos

La irradiancia o intensidad espectral (I_{th}) de una bombilla incandescente se puede describir como la radiancia espectral de un cuerpo negro, a la que hay que añadir diversos factores para modelar la emisión térmica del filamento de wolframio. Así, a una temperatura T y una longitud de onda λ , la irradiancia se puede determinar mediante [3,4]:

$$I_{th}(\lambda, T) = f_{\Delta}(\lambda, T) \varepsilon_W(\lambda, T) L_{cn}(\lambda, T) \quad (4.6)$$

donde L_{cn} es la radiancia espectral del cuerpo negro según la ley de Plank, ε_W es la emisividad del filamento de wolframio, y f_{Δ} es un término que engloba diversos factores de corrección y de escala, el cual se puede describir mediante la expresión:

$$f_{\Delta}(\lambda, T) = G \cdot B(T) \cdot Tr(\lambda) \cdot f_{LRC}(\lambda, T) \cdot \varepsilon_{\Delta}(\lambda, T) \quad (4.7)$$

donde G es un factor geométrico que depende de la fracción recolectada por el sistema experimental de la luz emitida por la bombilla, necesario para determinar la intensidad recibida por el equipo. $B(T)$ es un factor que depende de la dilatación del filamento, el cual modifica la intensidad total espectral menos de un 1% en el rango de temperaturas que nos interesa. $Tr(\lambda)$ es la transmitancia del vidrio de la bombilla (y del gas interior si lo hubiera como ocurre en las bombillas halógenas), y que es aproximadamente constante en el rango visible. $f_{LRC}(\lambda, T)$ es el término de “reciclaje de luz”, que depende de la geometría del filamento de wolframio (suele ser habitual encontrarlo enrollado o doblemente enrollado, por lo que se produce un efecto de reabsorción de parte de la luz emitida que origina principalmente un aumento de la emisividad efectiva [3,5]), con variaciones en el rango visible menores de un 3%. Por último ε_{Δ} es un factor de corrección residual para la emisividad, que tiene en cuenta otros posibles efectos que modifican la emisividad del filamento, como pueden ser diferencias en las propiedades del material empleado o en la determinación de la emisividad nominal.

Las distintas magnitudes que se tienen en cuenta para evaluar el término $f_{\Delta}(\lambda, T)$ afectan principalmente al valor absoluto de la intensidad. Según Ojanen et al. se obtienen en el caso de lámparas estándar variaciones relativas del orden del 2% [4]. Por lo tanto, en la calibración realizada en este trabajo se ha supuesto que el término $f_{\Delta}(\lambda, T)$ es aproximadamente constante. Adicionalmente y considerando que las medidas fotoluminiscentes aportan únicamente valores relativos de intensidad, a partir de la Ec. (4.6) es posible definir una intensidad relativa $I_{rel}(\lambda, T)$ mediante:

$$I_{rel}(\lambda, T) = \frac{I_{th}(\lambda, T)}{f_{\Delta}(\lambda, T)} = \varepsilon_W(\lambda, T) L_{cn}(\lambda, T) \quad (4.8)$$

Radiancia espectral del cuerpo negro

La radiancia espectral (energía radiada por unidad de tiempo, por unidad de ángulo sólido, por unidad de área y por unidad de longitud de onda) de un cuerpo negro a la temperatura T en un medio de índice de refracción n está dada por [6]:

$$L_{\text{cn}}(\lambda, T) = \frac{2 h c^2}{n^2 \lambda^5} \frac{1}{\exp\left(\frac{h c}{n \lambda k T}\right) - 1} \quad (4.9)$$

donde h es la constante de Plank, c la velocidad de la luz y k la constante de Boltzmann. El valor de n , correspondiente al aire, depende de las condiciones atmosféricas de presión, temperatura, humedad relativa y composición; si bien, la variación en condiciones normales es despreciable y se tiene un valor $n \cong 1,00028$, es habitual tomar la ecuación de Plank en el vacío con $n = 1$ [6].

Emisividad del filamento

Tabla 4-3 coeficientes para la emisividad espectral del wolframio [7].

Rango espectral (nm)	λ_0 (nm)	a_0	a_1 (kK^{-1})	b_0 (μm^{-1})
340 - 420	380	0,47245	-0,0155	-0,0086
420 - 480	450	0,46361	-0,0172	-0,1304
480 - 580	530	0,45549	-0,0173	-0,1150
580 - 640	610	0,44297	-0,0177	-0,1482
640 - 760	700	0,43151	-0,0207	-0,1441
760 - 940	850	0,40610	-0,0259	-0,1889
940 - 1600	1270	0,32835	0	-0,1686
1600 - 2600	2100	0,22631	0,0431	0,0829
Rango espectral (nm)	b_1 ($\mu m^{-1} kK^{-1}$)	b_2 ($\mu m^{-1} kK^{-2}$)	c_0 (μm^{-2})	c_1 ($\mu m^{-2} kK^{-1}$)
340 - 420	-0,0229	0	-2,860	0
420 - 480	0	0	0,520	0
480 - 580	0	0	-0,500	0
580 - 640	0	0	0,723	0
640 - 760	-0,0551	0	-0,278	-0,190
760 - 940	0,0087	0,0290	-0,126	0,246
940 - 1600	0,0737	0	0,046	0,016
1600 - 2600	0,0241	0	0,040	-0,026

La emisividad del filamento de wolframio ($\varepsilon_W(\lambda, T)$) depende de la temperatura y de la longitud de onda, pudiendo aproximarse para longitudes de onda comprendidas en el rango 340 – 2600 nm mediante una función polinómica [7]:

$$\begin{aligned} \varepsilon_W(\lambda, T) = & a_0 + a_1(T - T_0) \\ & + [b_0 + b_1(T - T_0) + b_2(T - T_0)^2](\lambda - \lambda_0) \\ & + [c_0 + c_1(T - T_0)](\lambda - \lambda_0)^2 \end{aligned} \quad (4.10)$$

donde $T_0 = 2200 \text{ K}$ representa un valor constante mientras que el resto de coeficientes presentan una ligera variación con la longitud de onda, tal y como se indica en la Tabla 4-3.

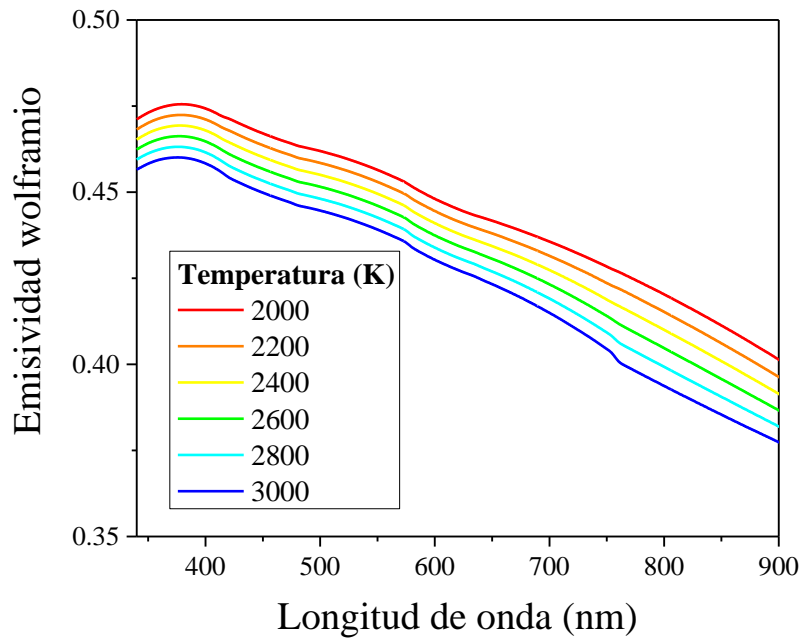


Fig. 4.7 Emisividad del wolframio en función de la longitud de onda y la temperatura.

En la Fig. 4.7 se muestra gráficamente la dependencia de la emisividad del filamento de wolframio en el rango espectral 340 – 900 nm para temperaturas comprendidas en el intervalo 2000 – 3000 K.

Resistencia del filamento en función de la temperatura

Para determinar la temperatura a la que se encuentra el filamento, debemos tener en cuenta que el valor de la resistencia de éste depende de la temperatura de equilibrio a

la que se encuentra; a su vez esta magnitud depende de las condiciones de corriente (I) y tensión (V) a las que opera la lámpara (a mayor corriente es mayor la potencia a disipar, y por tanto se alcanza una mayor temperatura de equilibrio). Si bien es difícil establecer la temperatura de equilibrio del filamento, sí es viable evaluar la resistencia a partir de medidas de corriente (I) y tensión (V) durante el proceso de adquisición de los espectros de emisión de la bombilla.

Para evaluar la relación entre la temperatura y la resistencia se puede emplear la relación diferencial entre dichas variables [8,9] dada por la expresión:

$$\frac{T}{R} \frac{dR}{dT} = \mu \quad (4.11)$$

donde T es la temperatura, R es la resistencia, y μ es un parámetro cuyo valor permanece constante en el rango 1100-3600 K con un valor de $\mu = 1,20$ [8]. Esta expresión se integra fácilmente, obteniéndose:

$$T = p R^{1/\mu} \quad (4.12)$$

donde p es una constante que se determinará en el proceso de ajuste.

Expresiones teóricas para la respuesta del sistema experimental

La respuesta espectral ($f_{res}(\lambda)$) del sistema experimental para una cierta longitud de onda λ , se puede definir de la forma:

$$f_{res}(\lambda) = \frac{I_{exp}^{(\lambda,T)}}{I_{rel}(\lambda,T)} \quad (4.13)$$

donde $I_{exp}^{(\lambda,T)}$ es el valor de la intensidad espectral registrada por el equipo experimental para una longitud de onda dada y con la bombilla a una cierta temperatura T , y $I_{rel}(\lambda,T)$ es la intensidad relativa definida mediante la expresión (4.8).

Si se dispone de diversas medidas con la bombilla a distintas temperaturas T_t , la respuesta del sistema experimental a la longitud de onda λ_l se puede tomar como el valor medio de los distintos resultados, y se puede evaluar con la expresión:

$$f_{res}(\lambda_l) = \frac{1}{n} \sum_{t=1}^n \frac{I_{exp}^{(l,t)}}{I_{rel}(\lambda_l, T_t)} \equiv \overline{\left(\frac{I_{exp}^{(l,t)}}{I_{rel}(\lambda_l, T_t)} \right)} \quad (4.14)$$

donde n es el número de medidas tomadas a distintas temperaturas, y $I_{exp}^{(l,t)}$ es el valor medido de intensidad a la longitud de onda λ_l y a la temperatura T_t .

Podemos estimar el error cometido a partir de la desviación estándar normalizada del resultado anterior según la definición:

$$\sigma_{norm}^2[f_{res}(\lambda_l)] = \frac{\frac{1}{n-1} \sum_{t=1}^n \left(\frac{I_{exp}^{(l,t)}}{I_{rel}(\lambda_l, T_t)} \right)^2 - \left(\overline{\frac{I_{exp}^{(l,t)}}{I_{rel}(\lambda_l, T_t)}} \right)^2}{[f_{res}(\lambda_l)]^2} \quad (4.15)$$

El error total normalizado lo evaluamos como la media para las distintas longitudes de onda λ_l de la forma:

$$\sigma_{norm}^2[f_{res}]_{total} = \frac{1}{m} \sum_{l=1}^m \left[\frac{\frac{1}{n-1} \sum_{t=1}^n \left(\frac{I_{exp}^{(l,t)}}{I_{rel}(\lambda_l, T_t)} \right)^2 - \left(\overline{\frac{I_{exp}^{(l,t)}}{I_{rel}(\lambda_l, T_t)}} \right)^2}{[f_{res}(\lambda_l)]^2} \right] \quad (4.16)$$

donde m es el número de longitudes de onda medidas.

El procedimiento será válido siempre que se estime correctamente la temperatura a partir de la resistencia (Ec. (4.12)), para lo que hace falta determinar la constante p . Como se ha comentado anteriormente, esta constante se puede emplear como parámetro de ajuste, teniendo una función respuesta ($F_{res}^{(l,t)}(p)$) que depende de dicho parámetro según la expresión:

$$F_{res}^{(l,t)}(p) = \frac{I_{exp}^{(l,t)}}{I_{rel}(\lambda_l, p R_t^{1/\mu})} \quad (4.17)$$

donde R_t es la resistencia del filamento de wolframio medida a una determinada temperatura T_t .

En este caso, el error total normalizado quedará de la forma:

$$\sigma_{norm}^2[F_{res}(p)]_{total} = \frac{1}{m} \sum_{l=1}^m \left[\frac{1}{n-1} \sum_{t=1}^n \left(\left(\frac{I_{exp}^{(l,t)}}{I_{rel}(\lambda_l, p R_t^{1/\mu})} \right)^2 - \left(\frac{I_{exp}^{(l,t)}}{I_{rel}(\lambda_l, p R_t^{1/\mu})} \right)^2 \right) / [F_{res}^{(l,t)}(p)]^2 \right] \quad (4.18)$$

Minimizando la expresión anterior, es posible encontrar un valor del parámetro p , a partir del cual se pueden determinar las temperaturas T_t del filamento empleando la Ec. (4.12). Por último, la función respuesta se evalúa como la media de los resultados correspondientes a los espectros experimentales medidos a distintas temperaturas, de la forma:

$$F_{res}^{(l)}(p) = \frac{1}{n} \sum_{t=1}^n \frac{I_{exp}^{(l,t)}}{I_{rel}(\lambda_l, p R_t^{1/\mu})} \quad (4.19)$$

4.4.2 Calibración experimental

Se ha registrado la luminiscencia de una bombilla de 6V y 5A, conectada a una fuente de alimentación regulable (12V-5A) a fin de obtener los espectros de emisión en función de la tensión aplicada. Para ello se utilizó el montaje mostrado en la Fig. 4.3, con la bombilla colocada en la posición de la muestra. Los espectros se midieron utilizando los monocromadores SpectraPro-500i y Acton SP-2500 con la red de difracción #1 seleccionada en ambos casos. Como detector, se empleó el tubo fotomultiplicador 9558QB. Para la medida de la resistencia se han empleado sendos

electrómetros para registrar la corriente y la tensión aplicadas en la bombilla durante el registro de los espectros.

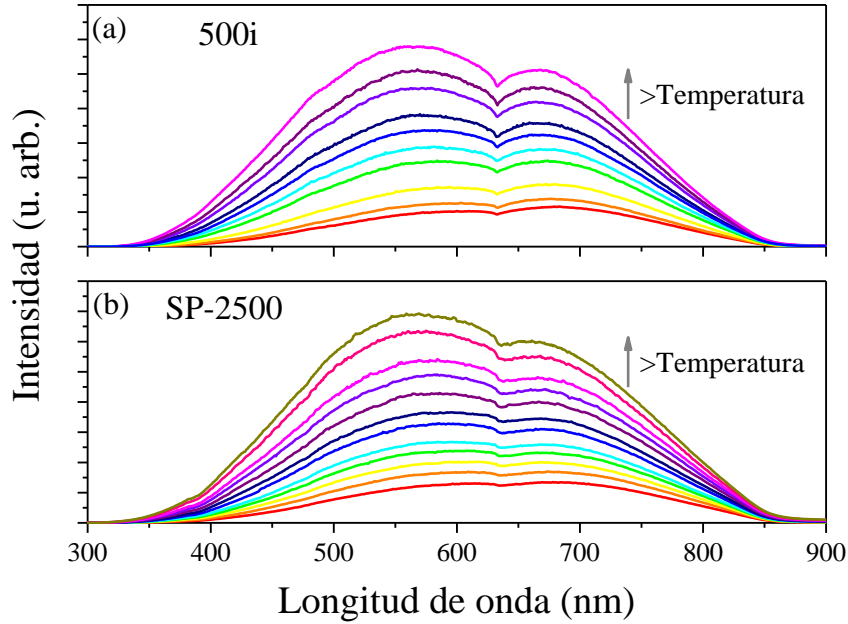


Fig. 4.8 Espectros de emisión de la bombilla para distintas temperaturas obtenidos por el sistema experimental empleando los monocromadores SpectraPro-500i (a) y Acton SP-2500 (b).

En la Fig. 4.8 se muestran los espectros de emisión para diversas temperaturas, obtenidos en los equipos SpectraPro-500i (Fig. 4.8(a)) y Acton SP-2500 (Fig. 4.8(b)).

A partir de estos espectros se puede evaluar el error total normalizado ($\sigma_{norm}^2[F_{res}(p)]_{total}$, Ec. (4.18)) en función del parámetro p , el cual se representa en la Fig. 4.9 para los resultados de sendos monocromadores. Como se puede apreciar, en ambos casos el error total normalizado se obtiene para un valor similar del parámetro p , valor que en lo sucesivo denominaremos p_0 .

Una vez obtenido el parámetro p_0 es posible determinar adecuadamente las temperaturas a las que se encontraba la bombilla en los distintos espectros medidos. En este caso, los resultados correspondientes a los distintos espectros experimentales, obtenidos por medio de la Ec. (4.17), convergen para el valor del parámetro p_0 ; de tal forma que la desviación estándar entre los valores de los distintos resultados es mínima para dicho valor, como se ha mostrado en la Fig. 4.9. Por lo tanto es posible establecer la respuesta espectral del sistema experimental por medio de la Ec. (4.19)

evaluada como la media de los resultados correspondientes a los espectros de la bombilla tomados a distintas temperaturas. Adicionalmente, el error cometido en la determinación de la función respuesta se puede evaluar a partir de la desviación estándar que presentan los resultados obtenidos (Ec. (4.15)), de esta forma se obtiene que el error cometido en el ajuste es menor del 5% en el rango 340 – 850 nm.

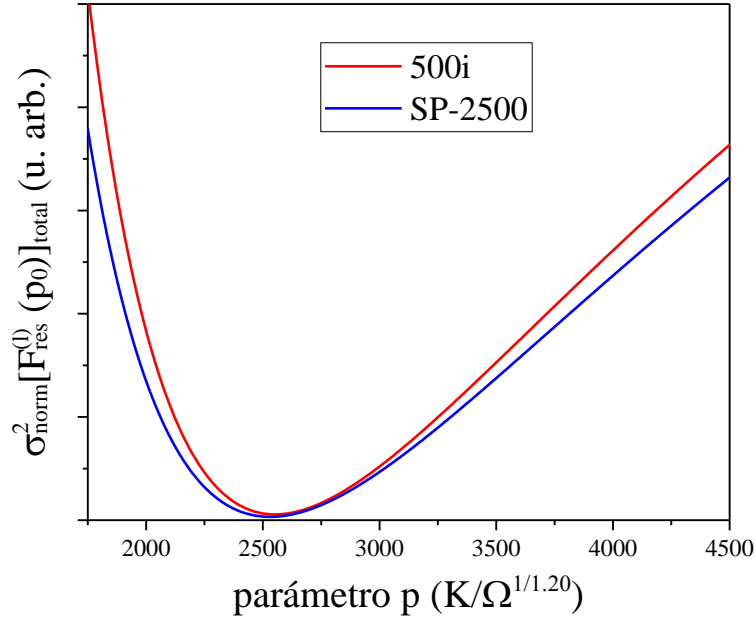


Fig. 4.9 Error total normalizado ($\sigma_{\text{norm}}^2[F_{\text{res}}(p)]_{\text{total}}$) en función del parámetro p de los datos correspondientes a los monitores SpectraPro-500i y Acton SP-2500.

Por último, en la Fig. 4.10 se muestran los resultados obtenidos de la respuesta espectral para los equipos SpectraPro-500i (Fig. 4.10(a)) y Acton SP-2500 (Fig. 4.10(b)).

A pesar de que en ambos casos la respuesta espectral obtenida está en unidades arbitrarias, ésta permitirá corregir los espectros de emisión a fin de que estos no estén afectados por la respuesta del equipo experimental (dependencia de la eficiencia de la red de difracción y del detector con la longitud de onda).

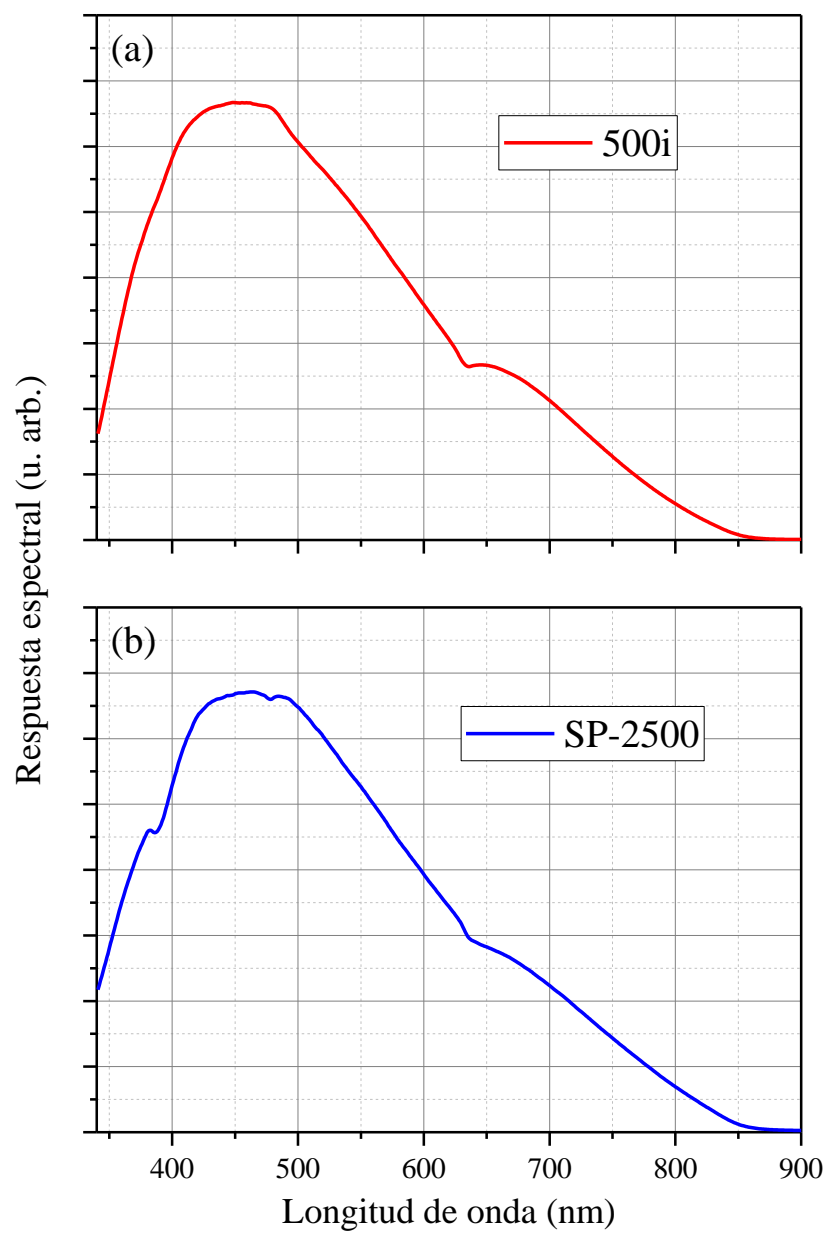


Fig. 4.10 Respuesta espectral en el rango 340 - 900 nm del sistema experimental con el monocromador SpectraPro-500i (a) y con el monocromador Acton SP-2500 (b).

4.5 Bibliografia

- [1] A. Bednarkiewicz, D. Wawrzynczyk, M. Nyk, W. Strek, *Optical Materials* 33 (2011) 1481.
- [2] J. Wang, T. Zhang, R. Pan, Z. Ma, J. Wang, *Physica B: Condensed Matter* 407 (2012) 160.
- [3] M. Ojanen, P. Kärhä, S. Nevas, A. Sperling, H. Mäntynen, E. Ikonen, *Metrologia* 49 (2012) S53.
- [4] M. Ojanen, P. Kärhä, E. Ikonen, *Appl. Opt.* 49 (2010) 880.
- [5] D. Agrawal, *Latin-American Journal of Physics Education* 5 (2011) 21.
- [6] VV.AA., CIE 15: technical Report: Colorimetry, 3rd edition, 2004.
- [7] R.M. Pon, J.P. Hessler, *Appl. Opt.*; (United States) (1984) Medium: X; Size: Pages: 975.
- [8] W.E. Forsythe, A. Worthing, *The Astrophysical Journal* 61 (1925) 146.
- [9] V. Zanetti, *American Journal of Physics* 53 (1985) 546.

5 Síntesis y morfología de los micro- y nano-materiales luminiscentes

5.1	Introducción.....	92
5.2	Nano-partículas de $\text{Eu}^{3+}:\text{NaGdF}_4$	92
5.3	Nano-partículas de $\text{Tb}^{3+}:\text{CePO}_4$	95
5.4	Micro-esferas de Er^{3+} y $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}:\text{LaPO}_4$	99
5.5	Bibliografía	102

5.1 Introducción

En este capítulo se describen las características de los micro- y nano-materiales luminiscentes investigados a lo largo de este trabajo así como sus propiedades morfológicas básicas.

Es importante señalar que la síntesis química y las medidas experimentales aquí mostradas, asociadas a las propiedades morfológicas, fueron realizadas en colaboración con el grupo dirigido por el Profesor Manuel Ocaña, Grupo de Nano-materiales Ópticos del Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC).

5.2 Nano-partículas de $\text{Eu}^{3+}:\text{NaGdF}_4$.

Uno de los aspectos más interesantes de los compuestos de NaGdF_4 dopados con tierras raras es su capacidad multifuncional para la generación de señales luminiscentes así como magnéticas; siendo la primera de ellas de posible aplicación en la obtención de imagen óptica [1-3], mientras que la segunda permitiría la obtención de imagen por resonancia magnética (MRI) debido a la presencia del ion Gd^{3+} como catión constitucional (agente de contraste positivo) [2,4,5].

Tabla 5-1 Concentraciones empleadas en las disoluciones de partida utilizadas para sintetizar las nano-partículas de NaGdF_4 . Se incluyen la forma y el diámetro medio obtenidos a partir de las imágenes TEM.

[Gd(acac) ₃] (M)	[NaF] (M)	[Eu(acac) ₃] (M)	EG/H ₂ O v/v (ml)	T (°C)	Tiempo (h)	[PAA] (mg/ml)	Morfología	Diámetro medio (nm)
0,02	0,1	0,0004	4:1	120	15	2	Esférica	95 ± 13
0,02	0,1	0,001	4:1	120	15	2	Esférica	95 ± 13
0,02	0,1	0,002	4:1	120	15	2	Esférica	95 ± 13
0,02	0,1	0,0035	4:1	120	15	2	Esférica	95 ± 13
0,02	0,1	0,0004	4:1	120	15	6	Esférica	60 ± 15
0,02	0,1	0,001	4:1	120	15	6	Esférica	60 ± 15
0,02	0,1	0,002	4:1	120	15	6	Esférica	60 ± 15
0,02	0,1	0,0035	4:1	120	15	6	Esférica	60 ± 15

La síntesis de las nano-partículas analizadas en este apartado se llevó a cabo mediante la técnica de precipitación homogénea [6-10]. Esta ruta de síntesis química permite obtener nano-partículas partiendo de una disolución acuosa que contiene unas determinadas concentraciones de los precursores, acetilacetonato de gadolinio ($\text{Gd}(\text{acac})_3$), fluoruro de sodio (NaF) y acetilacetonato de europio ($\text{Eu}(\text{acac})_3$), ácido poli-acrílico (PAA), como elemento funcionalizante, y etilenglicol (EG), este último para evitar la agregación de las nano-partículas. A fin de favorecer la precipitación homogénea, la disolución se mantiene a temperatura constante durante un cierto tiempo. Como se muestra en la Tabla 5-1, las nano-partículas se sintetizaron partiendo de disoluciones idénticas salvo por la cantidad de PAA. Este método de síntesis química presenta la ventaja de ser un método de “un-paso”, en el que la síntesis y la funcionalización se realizan de manera simultánea.

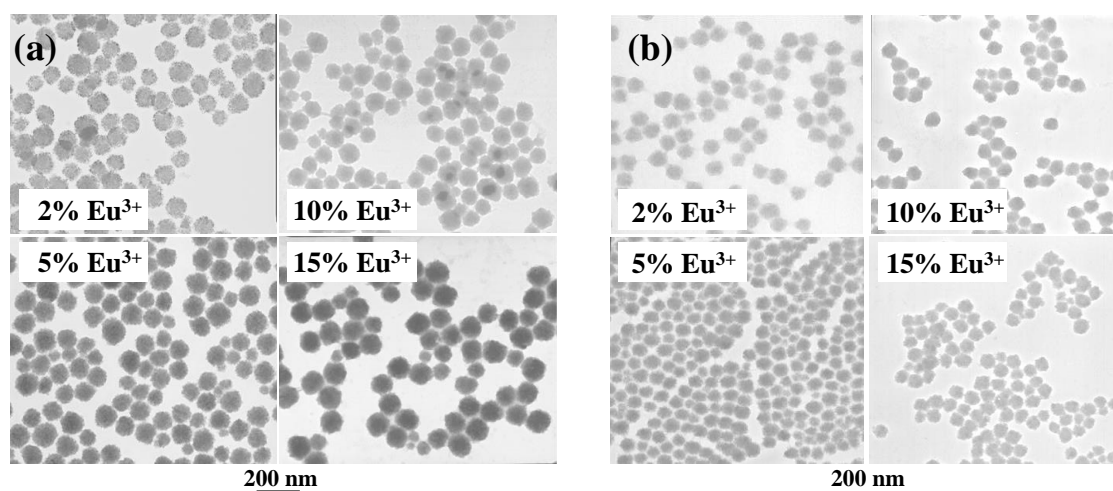


Fig. 5.1 Imágenes TEM de las nano-partículas de $\text{Eu}^{3+}:\text{NaGdF}_4$ sintetizadas con distintas concentraciones de dopante (2, 5, 10, y 15 mol%) y con concentraciones de PAA: 2 mg/ml (a), y 6 mg/ml (b).

En la Fig. 5.1 se muestran las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de las nano-partículas de $\text{Eu}^{3+}:\text{NaGdF}_4$ obtenidas para las cuatro concentraciones de dopante, $[\text{Eu}^{3+}] = 2, 5, 10, \text{ y } 15 \text{ mol\%}$ y las dos concentraciones de PAA indicadas en la Tabla 5-1; 2mg/ml Fig. 5.1(a), y 6mg/ml Fig. 5.1(b). Como se puede apreciar, independientemente de la concentración de Eu^{3+} , en todos los casos las nano-partículas presentan un elevado grado de homogeneidad y una morfología cuasi-esférica cuyo diámetro promedio es dependiente de la concentración de PAA. Así, al aumentar la concentración de PAA de 2 mg/ml a 6 mg/ml se obtiene una disminución apreciable del tamaño medio. A partir de las imágenes TEM se ha estimado que para

una concentración de PAA de 2 mg/ml el diámetro medio es $d = (95 \pm 13) \text{ nm}$, mientras que para el caso de 6 mg/ml el diámetro medio obtenido se sitúa en $d = (60 \pm 15) \text{ nm}$.

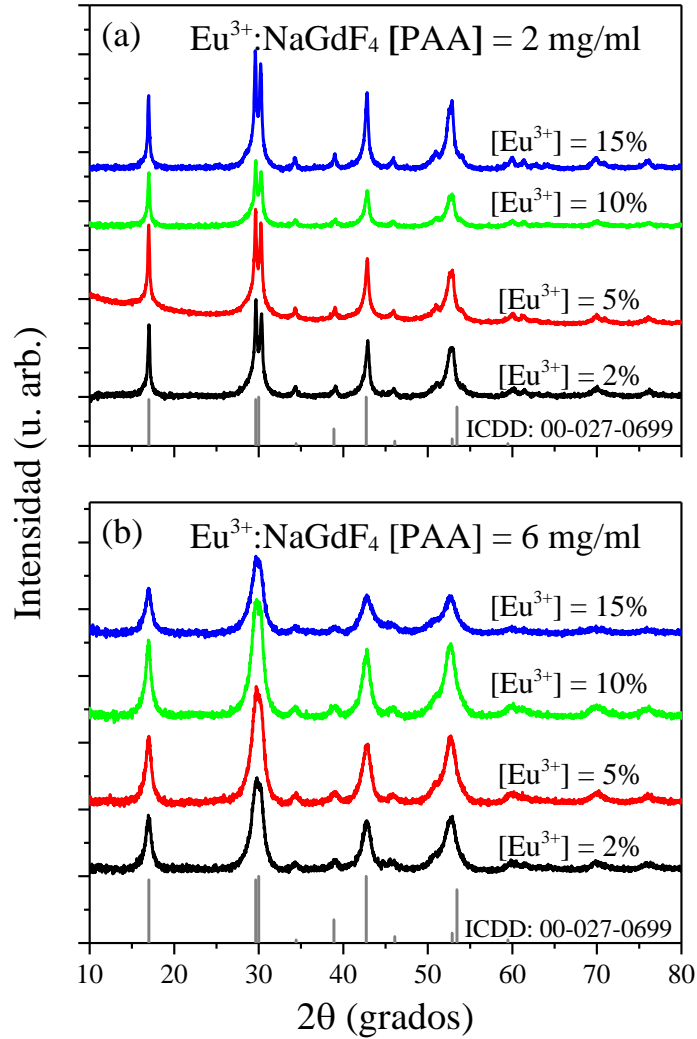


Fig. 5.2 Difractogramas de rayos-X correspondientes a las nano-partículas de $\text{Eu}^{3+}:\text{NaGdF}_4$ con distintas concentraciones de dopante (2, 5, 10, y 15 mol%) y de PAA: 2 mg/ml y 6 mg/ml, (a) y (b) respectivamente. Se incluye el patrón de referencia correspondiente a la fase hexagonal de NaGdF_4 (archivo ICDD: 00-027-0699).

Dado que el NaGdF_4 es estable tanto en fase cúbica como hexagonal [11-13], se realizaron estudios de difracción de rayos-X (XRD) para determinar la estructura de las nano-partículas sintetizadas. En la Fig. 5.2 se presentan los difractogramas obtenidos para las distintas concentraciones de Eu^{3+} , y las dos concentraciones de PAA; 2 mg/ml en la Fig. 5.2(a), y 6 mg/ml en la Fig. 5.2(b). Como puede apreciarse independientemente del tamaño, el difractograma es compatible con la fase hexagonal

de NaGdF₄ (archivo ICDD: 00-027-0699). Se ha estimado el tamaño de los cristales, mediante el uso de la fórmula de Scherrer, a partir de la reflexión a $2\theta = 43^\circ$ (201) de los diagramas XRD, para el caso de 2 mg/ml se obtiene un tamaño medio de cristal de 22 nm, mientras que para el caso de 6 mg/ml el resultado es de 10 nm; independientemente de la concentración de Eu³⁺. Estos tamaños medios de cristal son muy inferiores a los tamaños estimados a partir de las medidas de TEM (2 mg/ml → 95 nm, 6 mg/ml → 60 nm indicando que las muestras obtenidas tienen un **carácter policristalino**.

5.3 Nano-partículas de Tb³⁺:CePO₄.

Los materiales basados en fosfatos dopados con tierras raras son de alto interés para aplicaciones biológicas debido a su baja toxicidad, alta estabilidad térmica y química y sus altos rendimientos luminiscentes [14,15]. Por su parte, el ion Tb³⁺ es ampliamente utilizado como fósforo verde en lámparas fluorescentes, en monitores en color y en otros sistemas tricromáticos [16-18].

Tabla 5-2 Disoluciones de partida utilizadas para sintetizar las nano-partículas de Tb³⁺:CePO₄. Se incluyen las dimensiones promedio, largo (L) y ancho (A), así como la relación axial (L/A) obtenidas a partir de las imágenes TEM.

[H ₃ PO ₄] (M)	[Ce(acac) ₃] (mM)	[Tb(acac) ₃] (mM)	[Tb ³⁺] (mol%)	T (°C)	Largo (nm)	Ancho (nm)	Ratio axial L/A
0,15	3,9	0,08	2	120	320 ± 50	81 ± 16	3,9
0,15	3,8	0,2	5	120	410 ± 70	130 ± 20	3,2
0,15	3,6	0,4	10	120	650 ± 110	280 ± 60	2,4
0,15	3,4	0,6	15	120	820 ± 100	410 ± 50	2,0
0,15	3,9	0,08	2	120 (MW)	220 ± 40	58 ± 8	3,7
0,15	3,8	0,2	5	120 (MW)	260 ± 70	74 ± 13	3,4
0,15	3,6	0,4	10	120 (MW)	170 ± 60	68 ± 18	2,5
0,15	3,4	0,6	15	120 (MW)	100 ± 30	41 ± 10	2,7

Al igual que en el caso anterior, las nano-partículas de fosfato de cerio dopado con terbio se sintetizaron mediante la técnica de precipitación homogénea [6-10]. En este caso se obtuvieron nano-partículas con forma de huso y una distribución estrecha de tamaños partiendo de disoluciones que contenían los precursores, ácido fosfórico (H_3PO_4), acetilacetonato de cerio ($Ce(acac)_3$) y acetilacetonato de terbio ($Tb(acac)_3$), y una determinada concentración de etilenglicol (EG). Para llevar a cabo la precipitación homogénea, las disoluciones se mantuvieron a una temperatura constante de 120 °C. A diferencia con las nano-partículas de $NaGdF_4$, en este caso se ha investigado la influencia de la fuente de calentamiento (un horno convencional o horno de microondas, MW) en las características morfológicas, estructurales y luminiscentes de las nano-partículas precipitadas.

En la Tabla 5-2 se recogen las concentraciones de los precursores empleados en la síntesis, así como las dimensiones promedio de longitud y anchura, y la relación axial obtenidas a partir de imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM).

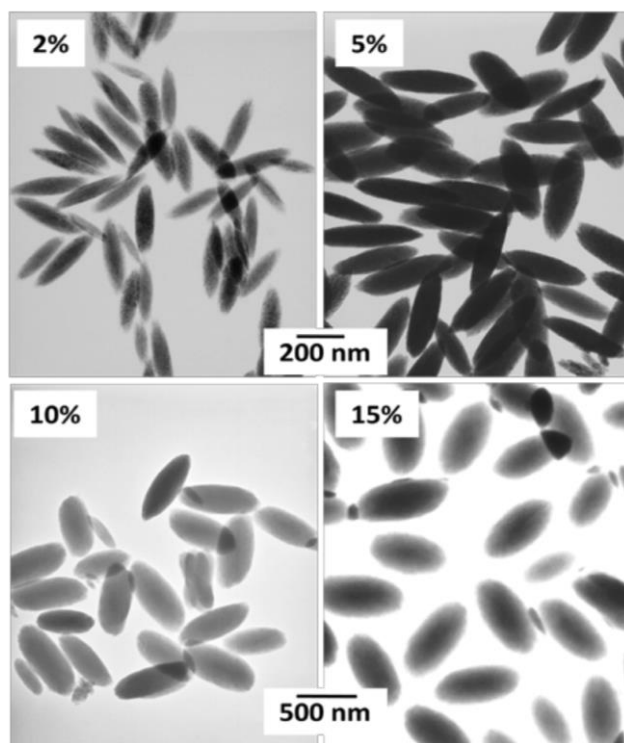


Fig. 5.3 Imágenes TEM de las muestras sintetizadas de $Tb^{3+}:CePO_4$ con distintas concentraciones de dopante ($[Tb^{3+}] = 2, 5, 10, \text{ y } 15 \text{ mol\%}$) utilizando un horno convencional.

En la Fig. 5.3 se muestran las imágenes TEM obtenidas para las nano-partículas de $\text{Tb}^{3+}:\text{CePO}_4$ con las concentraciones de $\text{Tb}^{3+} = 2, 5, 10$, y 15 mol\% sintetizadas utilizando un horno convencional. En todos los casos las nano-partículas presentan una morfología tipo elipsoidal o de huso alargado ("*spindle*"), y una distribución de tamaños que si bien es homogénea, varía con la concentración de dopante. En particular, se puede apreciar que tanto la longitud como la anchura aumentan con la concentración, siendo el aumento de la anchura mayor que el de la longitud, dando lugar a una reducción en la relación axial.

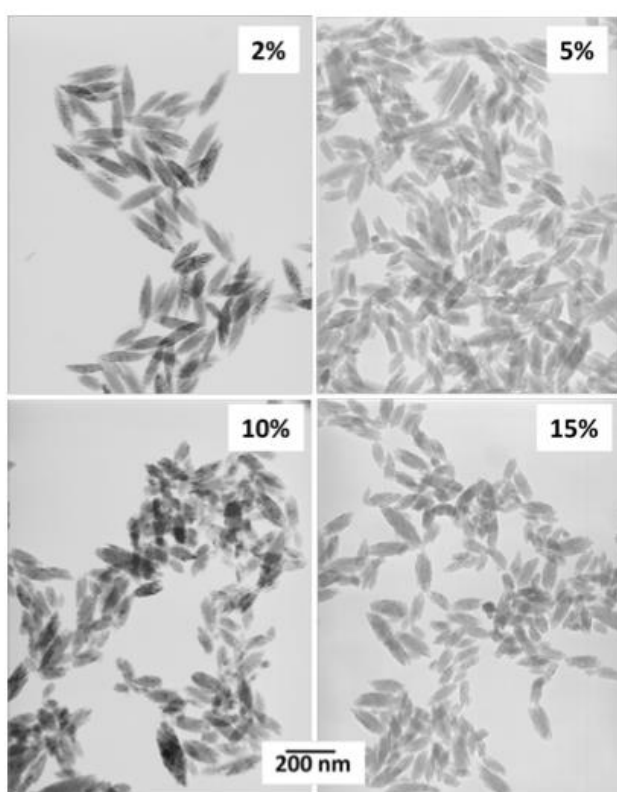


Fig. 5.4 Imágenes TEM de las muestras sintetizadas de $\text{Tb}^{3+}:\text{CePO}_4$ con distintas concentraciones de dopante (2, 5, 10, y 15 mol\%) utilizando un horno de microondas.

En la Fig. 5.4 se muestran las imágenes TEM obtenidas para las nano-partículas de $\text{Tb}^{3+}:\text{CePO}_4$ con las concentraciones de $\text{Tb}^{3+} = 2, 5, 10$, y 15 mol\% sintetizadas utilizando un horno de microondas (señaladas en la Tabla 5-2 mediante MW). De forma similar al caso anterior, las nano-partículas obtenidas por este método presentan una morfología de tipo "*spindle*" pero presentan dimensiones menores. Adicionalmente, se detecta una pérdida de homogeneidad, en el tamaño y en la morfología de las partículas, para concentraciones de Tb^{3+} cercanas y superiores al 5 mol\% . En consecuencia, en este caso

la caracterización luminiscente presentada en el capítulo 9, se restringió únicamente a las nano-partículas dopadas con una concentración de Tb^{3+} del 2 mol%.

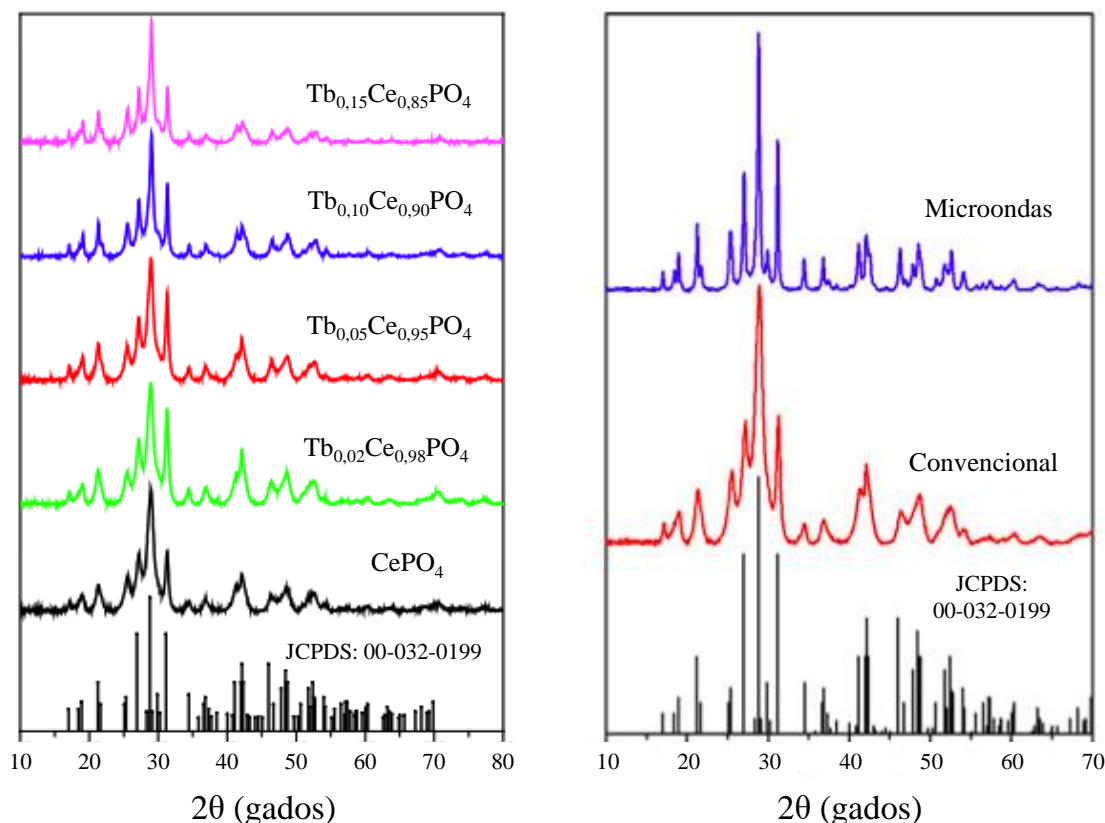


Fig. 5.5 Difractogramas de rayos-X correspondientes a las nano-partículas de $\text{Tb}^{3+}:\text{CePO}_4$ con distintas concentraciones de dopante (izquierda), y en función del tratamiento térmico (derecha). Se incluye el patrón de referencia del CePO_4 monoclinico, archivo JCPDS: 00-032-0199.

El CePO_4 en fase sólida es estable tanto en fase hexagonal como en fase monoclinica [19,20]. En la Fig. 5.5 se muestran los difractogramas correspondientes a las muestras con distintas concentraciones de Tb^{3+} . En todos los casos, los resultados obtenidos fueron compatibles con la fase monoclinica de CePO_4 (archivo JCPDS: 00-032-0199). El tamaño de cristal, en el caso de las muestras convencionales (Fig. 5.5(a)), estimado a partir de diversas reflexiones de los diagramas XRD (200, -122, y -202) son mucho menores (del orden de 10-20 nm) que los tamaños estimados a partir de las imágenes TEM, por lo que estas muestras tienen carácter policristalino. En el caso de la muestra sintetizada utilizando un horno de microondas, los tamaños de cristalito estimados a partir de las reflexiones mencionadas son mucho mayores que los correspondientes a las muestras convencionales (Fig. 5.5(b)); siendo del mismo orden que los tamaños

obtenidos a partir de las imágenes TEM, por lo que en este caso se trataría de muestras con carácter monocristalino.

5.4 Micro-esferas de Er^{3+} y $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}:\text{LaPO}_4$

La síntesis química de las partículas de fosfato de lantano dopado con erbio y co-dopado con erbio e iterbio se realizó por medio del método de pulverización pirolítica, técnica bien establecida para la obtención de materiales en polvo [21-26].

La síntesis se realizó por medio de la pirólisis de un aerosol líquido generado a partir de una disolución ácida (de HCl) con ácido fosfórico (H_3PO_4), nitrato de lantano ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), cloruro de erbio ($\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), y/o cloruro de iterbio ($\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Esta solución se pulveriza en una cámara de expansión usando una boquilla de vidrio y aire a presión constante ($0,5 \text{ kg cm}^{-2}$) como gas portador, el aerosol resultante se introdujo en dos hornos consecutivos mantenidos a 250 y 600°C, respectivamente; en las cuales las gotas de la solución primero se secan y, posteriormente, se descomponen térmicamente. Las partículas sólidas así obtenidas se recogieron por medio de un filtro de vidrio con una muy alta eficiencia. Una descripción más detallada de la configuración experimental se puede encontrar en [21]. En la Tabla 5-3 se detallan las concentraciones de los precursores empleados en la síntesis tanto de las muestras simplemente dopadas (con erbio o iterbio) como de las muestras co-dopadas.

Tabla 5-3 Disoluciones de partida utilizadas para sintetizar las nano-partículas de LaPO_4 .

[HCl] (M)	[H_3PO_4] (M)	[$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] (mM)	[$\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] (mM)	[$\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] (mM)	[Er^{3+}] (mol%)	[Yb^{3+}] (mol%)	Morfología
0,3	0,05	49,00	1,00	0	2	0	Esférica
0,3	0,05	48,75	1,00	0,25	2	0,5	Esférica
0,3	0,05	48,00	1,00	1,00	2	2	Esférica
0,3	0,05	46,50	1,00	2,50	2	5	Esférica
0,3	0,05	44,00	1,00	5,00	2	10	Esférica
0,3	0,05	49,75	0	0,25	0	0,5	Esférica

Las partículas obtenidas se calcinaron posteriormente a diferentes temperaturas (hasta 1100 °C) durante 4 h, usando una velocidad de calentamiento de 10 °C min⁻¹, a fin de optimizar sus propiedades luminiscentes (capítulo 10 de esta memoria).

En la Fig. 5.6 se muestran unas imágenes representativas de microscopía electrónica de barrido (SEM) de las partículas: Er³⁺:LaPO₄ sin tratamiento térmico ($T = 0^{\circ}\text{C}$), Fig. 5.6(a-b); Er³⁺:LaPO₄ con tratamiento térmico a $T = 950^{\circ}\text{C}$, Fig. 5.6(c); y Er³⁺/Yb³⁺:LaPO₄ ([Yb³⁺] = 10 mol%) con tratamiento térmico a $T = 1100^{\circ}\text{C}$, Fig. 5.6(d). Como puede apreciarse en la Fig. 5.6(a), independientemente de la concentración de Er³⁺ y/o Yb³⁺, las muestras consisten en partículas esféricas con una distribución heterogénea de tamaños ($< 10\ \mu\text{m}$).

Adicionalmente, se observó que los tratamientos térmicos realizados daban lugar a una recrystalización de los materiales sin alterar sustancialmente la morfología inicial, Fig. 5.6(b-d).

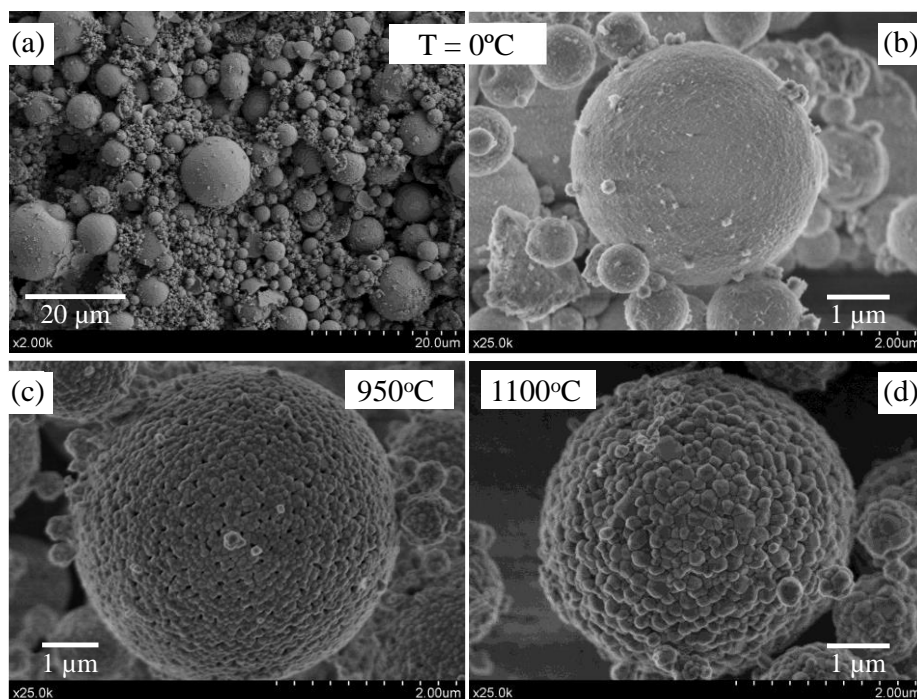


Fig. 5.6 Micrografías SEM de las muestras de Er³⁺:LaPO₄ (a) y (b) sin proceso de calcinación ($T = 0^{\circ}\text{C}$), (c) con tratamiento térmico a 950°C, y (d) Er³⁺/Yb³⁺:LaPO₄ calcinada a 1100°C.

Por último, en relación a los resultados relativos a los difractogramas de rayos-X, se estableció que las micro-esferas corresponden a la fase monoclinica de LaPO₄ (archivo JCPDS: 1-83-651). Debido a que las partículas obtenidas fueron sometidas a diversos

procesos de calcinación con el fin de estudiar el efecto en sus propiedades luminiscentes, los patrones de difracción obtenidos en función del tratamiento térmico se presentan y discuten en las secciones 10.2.1 y 10.3.1.

5.5 Bibliografía

- [1] C. Liu, Z. Gao, J. Zeng, Y. Hou, F. Fang, Y. Li, R. Qiao, L. Shen, H. Lei, W. Yang, M. Gao, *ACS Nano* 7 (2013) 7227.
- [2] Y.I. Park, J.H. Kim, K.T. Lee, K.-S. Jeon, H.B. Na, J.H. Yu, H.M. Kim, N. Lee, S.H. Choi, S.-I. Baik, H. Kim, S.P. Park, B.-J. Park, Y.W. Kim, S.H. Lee, S.-Y. Yoon, I.C. Song, W.K. Moon, Y.D. Suh, T. Hyeon, *Advanced Materials* 21 (2009) 4467.
- [3] L. Sudheendra, G.K. Das, C. Li, D. Stark, J. Cena, S. Cherry, I.M. Kennedy, *Chemistry of Materials* 26 (2014) 1881.
- [4] N.J.J. Johnson, W. Oakden, G.J. Stanisz, R. Scott Prosser, F.C.J.M. van Veggel, *Chemistry of Materials* 23 (2011) 3714.
- [5] J. Zhou, Y. Sun, X. Du, L. Xiong, H. Hu, F. Li, *Biomaterials* 31 (2010) 3287.
- [6] N.O. Nuñez, H. Míguez, M. Quintanilla, E. Cantelar, F. Cussó, M. Ocaña, *European Journal of Inorganic Chemistry* 2008 (2008) 4517.
- [7] N.O. Nuñez, M. Ocaña, *Nanotechnology* 18 (2007) 455606.
- [8] N.O. Nuñez, M. García, J. García-Sevillano, S. Rivera-Fernández, J.M. de la Fuente, M. Ocaña, *European Journal of Inorganic Chemistry* 2014 (2014) 6075.
- [9] N.O. Nuñez, P. Zambrano, J. García-Sevillano, E. Cantelar, S. Rivera-Fernández, J.M. de la Fuente, M. Ocaña, *European Journal of Inorganic Chemistry* 2015 (2015) 4546.
- [10] S. Rodríguez-Liviano, F.J. Aparicio, A.I. Becerro, J. García-Sevillano, E. Cantelar, S. Rivera, Y. Hernández, J.M. de la Fuente, M. Ocaña, *Journal of Nanoparticle Research* 15 (2013) 1402.
- [11] P. Ptacek, H. Schäfer, K. Kömpe, M. Haase, *Advanced Functional Materials* 17 (2007) 3843.
- [12] F. You, Y. Wang, J. Lin, Y. Tao, *Journal of Alloys and Compounds* 343 (2002) 151.
- [13] P. Ghosh, S. Tang, A.-V. Mudring, *Journal of Materials Chemistry* 21 (2011) 8640.
- [14] N. Clavier, R. Podor, N. Dacheux, *Journal of the European Ceramic Society* 31 (2011) 941.
- [15] P.C. de Sousa Filho, O.A. Serra, *The Journal of Physical Chemistry C* 115 (2011) 636.
- [16] N. Hashimoto, Y. Takada, K. Sato, S. Ibuki, *Journal of Luminescence* 48 (1991) 893.
- [17] K. Ohno, T. Abe, *Journal of The Electrochemical Society* 134 (1987) 2072.
- [18] I. Wuled Lenggoro, B. Xia, H. Mizushima, K. Okuyama, N. Kijima, *Materials Letters* 50 (2001) 92.
- [19] Y. Zhang, H. Guan, *Journal of Crystal Growth* 256 (2003) 156.

- [20] J. Bao, R. Yu, J. Zhang, X. Yang, D. Wang, J. Deng, J. Chen, X. Xing, *CrystEngComm* 11 (2009) 1630.
- [21] E. López-Navarrete, M. Ocaña, *Journal of the European Ceramic Society* 22 (2002) 353.
- [22] E. López-Navarrete, V.M. Orera, F.J. Lázaro, J.B. Carda, M. Ocaña, *Journal of the American Ceramic Society* 87 (2004) 2108.
- [23] A.J. Fernández-Carrión, M. Ocaña, P. Florian, J. García-Sevillano, E. Cantelar, A.N. Fitch, M.R. Suchomel, A.I. Becerro, *The Journal of Physical Chemistry C* 117 (2013) 20876.
- [24] E. Martínez-Castro, J. García-Sevillano, F. Cussó, M. Ocaña, *Journal of Alloys and Compounds* 619 (2015) 44.
- [25] J. García-Sevillano, E. Cantelar, F. Cussó, M. Ocaña, *Optical Materials* 41 (2015) 104.
- [26] J. García-Sevillano, E. Cantelar, A. Justo, M. Ocaña, F. Cussó, *Materials Chemistry and Physics* 138 (2013) 666.

6 $\text{Eu}^{3+}:\text{NaGdF}_4$ como fósforo emisor rojo

6.1	Introducción.....	106
6.2	Espectroscopía de absorción.....	106
6.3	Luminiscencia fotoestimulada.....	109
6.4	Resolución temporal	113
6.5	Resultados y conclusiones.....	118
6.6	Bibliografía	119

6.1 Introducción

El europio es uno de los elementos químicos que componen la serie de los lantánidos o tierras raras. Como ion activo su estado de oxidación habitual es el trivalente, si bien también se ha reportado su incorporación en estado divalente en diversos materiales [1-3]. En esta memoria nos centraremos en el estudio del estado trivalente (Eu^{3+}) por ser éste el estado de oxidación habitual en el cual el ion se incorpora a las matrices investigadas en el presente trabajo.

Los principales usos del europio se deben a su fosforescencia: como elemento activo en láseres y en dispositivos optoelectrónicos [4-7], como fósforo rojo en lámparas fluorescentes, en monitores en color y en otros sistemas tricromáticos [8-11], así como fósforos rojos en sistemas generadores de luz blanca [12-14] y como conversor de luz ultravioleta a visible con eficiencias superiores al 100 %, “quantum cutting” (se emite más de un fotón por cada uno absorbido) [15-17]. Por último, debido a la estructura particular del ion europio, es utilizado frecuentemente como sonda para el estudio del entorno cristalino y sus efectos sobre las tierras raras [18-23].

En este capítulo se discuten las propiedades espectroscópicas básicas de las nanopartículas de $\text{Eu}^{3+}:\text{NaGdF}_4$. En particular, se muestran y discuten los solapamientos espectrales que tienen lugar tanto en absorción como en emisión en muestras diluidas ($[\text{Eu}^{3+}] = 2 \text{ mol\%}$), a fin de evitar los efectos de concentración que serán objeto de análisis en el capítulo 8.

Finalmente se propone una técnica de análisis que, utilizando la dependencia en longitud de onda del decaimiento luminiscente medido bajo excitación pulsada, permite aislar la contribución radiativa de los multipletes $^5\text{D}_1$ y $^5\text{D}_0$, fuertemente solapados en el rango espectral visible.

6.2 Espectroscopía de absorción

El ion Eu^{3+} presenta una configuración electrónica tipo xenón con el orbital 4f incompleto, $[\text{Xe}] 4f^6$, que da lugar a una amplia distribución energética de multipletes $^{2S+1}\text{L}_J$ cuando se encuentra embebido en un sólido. Como en el resto de iones lantánidos trivalentes, las transiciones ópticas $4f \rightarrow 4f$ se encuentran apantalladas por las capas

completas $5s^2$ y $5p^6$, dando lugar a transiciones electrónicas prácticamente insensibles al campo cristalino en el que se encuentra el ion.

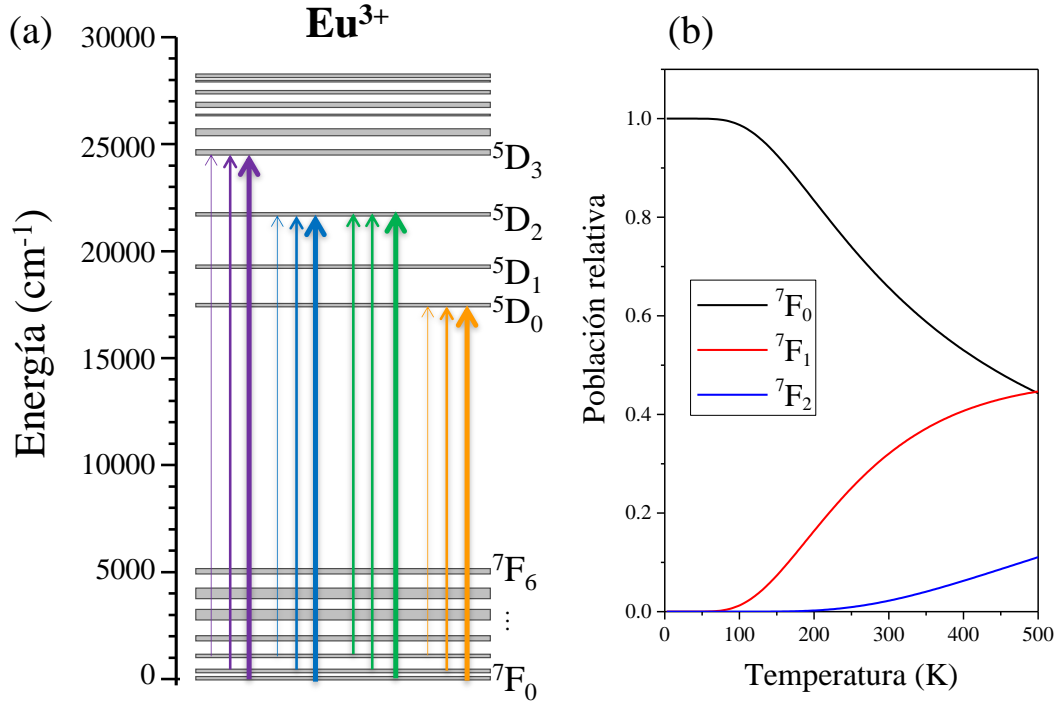


Fig. 6.1 (a) Esquema parcial de niveles de energía del ion Eu^{3+} , se incluyen las diferentes absorciones desde los multipletes termalizados. (b) Poblaciones relativas del estado fundamental ($7F_0$), del primer ($7F_1$) y segundo ($7F_2$) nivel excitado en función de la temperatura en el rango 0-500 K.

En la Fig. 6.1(a) se presenta un esquema parcial de los niveles de energía del ion Eu^{3+} , obtenido a partir del diagrama de Dieke para este ion. Como se puede apreciar, en la zona de baja energía ($E \leq 5000 \text{ cm}^{-1}$) el Eu^{3+} presenta un conjunto de niveles muy cercanos entre sí (multipletes $7F_j$, con $j = 0, 1, \dots, 6$). En particular, la pequeña separación energética respecto al nivel fundamental ($7F_0$) de los multipletes $7F_1$ y $7F_2$ es responsable de que, en condiciones de equilibrio térmico y ausencia de radiación externa, presenten una determinada distribución de población (N_j , con $j = 0, 1, 2$). Así, tras establecerse el equilibrio térmico a una determinada temperatura (T), la población relativa almacenada en cada uno de ellos puede evaluarse teniendo en cuenta el estado de degeneración del multiplete (g_j) y su posición energética (E_j) según [24]:

$$\frac{N_j}{N_T} = \frac{g_j \exp(-E_j/k_B T)}{\sum_{i=0}^2 g_i \exp(-E_i/k_B T)} \quad (6.1)$$

donde N_T representa la concentración total de iones Eu^{3+} y k_B es la constante de Boltzmann. En la Fig. 6.1(b) se muestran las poblaciones relativas de equilibrio almacenadas en los multipletes ${}^7\text{F}_0$, ${}^7\text{F}_1$, y ${}^7\text{F}_2$ en el rango de temperaturas de 0 - 500 K. Como se puede comprobar, a temperatura ambiente ($T = 300$ K) la mayor parte de la población se sitúa en el estado fundamental existiendo una distribución apreciable en los niveles ${}^7\text{F}_1$ y ${}^7\text{F}_2$. En principio, la población electrónica de dichos estados excitados, junto con la almacenada en el estado fundamental, serán las responsables de las bandas de absorción detectadas a temperatura ambiente (ver Fig. 6.1(a)).

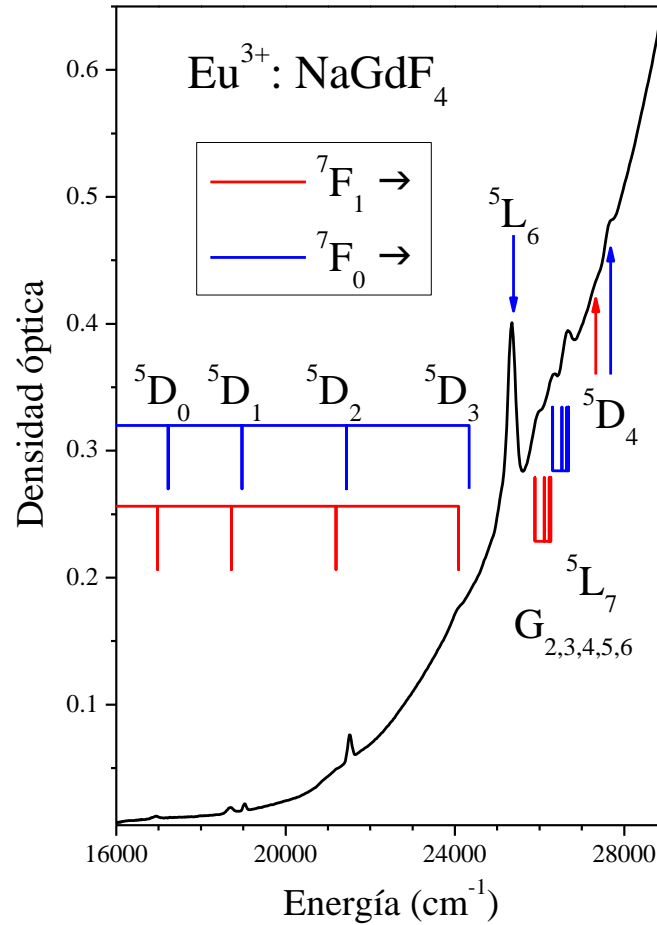


Fig. 6.2 Espectro de absorción de $\text{Eu}^{3+}:\text{NaGdF}_4$ en el rango VIS-NUV a temperatura ambiente.

En la Fig. 6.2 se muestra el espectro de absorción, a temperatura ambiente, de $\text{Eu}^{3+}:\text{NaGdF}_4$ en el rango visible-ultravioleta cercano (VIS-NUV) medido en las nanopartículas de 95 nm de diámetro medio y $[\text{Eu}^{3+}] = 2$ mol%, utilizando la configuración experimental descrita en el apartado 4.2. Las distintas bandas observadas

corresponden a las transiciones desde los multipletes ${}^7\text{F}_0$ y ${}^7\text{F}_1$ a los distintos niveles excitados del ion activo Eu^{3+} (etiquetados en la figura). En cuanto al nivel ${}^7\text{F}_2$ no ha sido posible detectar sus bandas de absorción, probablemente debido a que su escasa población a 300 K ($N_2/N_T \sim 2\%$) da lugar a transiciones con intensidades inferiores al límite de detección experimental.

En la zona espectral de alta energía ($E > 25000 \text{ cm}^{-1}$) el ion Eu^{3+} presenta una serie de niveles muy próximos entre sí los cuales, en principio, forman prácticamente un continuo [22]. En particular, se pueden identificar las transiciones ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ ($E \sim 25350 \text{ cm}^{-1}$) y ${}^7\text{F}_{0,1} \rightarrow {}^5\text{D}_4$ ($E \sim 27500 \text{ cm}^{-1}$), mientras que en el rango $E = (25700 - 27000) \text{ cm}^{-1}$ tiene lugar el solapamiento espectral de las transiciones desde los multipletes termalizados a los niveles ${}^5\text{L}_7$, y ${}^5\text{G}_{2,3,4,5,6}$.

En el rango visible, zona de interés en el trabajo presentado en esta memoria, se sitúan las absorciones de los multipletes ${}^5\text{D}_j$, con $j = 0, \dots, 3$; siendo de particular interés, desde el punto de vista luminiscente, los niveles ${}^5\text{D}_0$ y ${}^5\text{D}_1$ cuyos decaimientos radiativos generan la emisión rojo-anaranjada característica del ion Eu^{3+} [13,25-27].

Finalmente comentar que el aumento monótono observado en la densidad óptica medida, al incrementar la energía, es debido principalmente al esparcimiento (*scattering*) de la luz debido al tamaño nanométrico de la muestra. Dicho aumento se puede explicar en base a la ley de Rayleigh de la inversa de la cuarta potencia de la longitud de onda para la intensidad de la luz dispersada.

6.3 Luminiscencia fotoestimulada

En esta sección se presenta un estudio de las propiedades luminiscentes básicas de los multipletes ${}^5\text{D}_1$ y ${}^5\text{D}_0$ del ion Eu^{3+} en NaGdF_4 bajo excitación selectiva del multiplete ${}^5\text{D}_1$ (absorción ${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_1$), utilizando como fuente de excitación el segundo armónico, $\lambda = 532 \text{ nm}$ ($E = 18797 \text{ cm}^{-1}$), de un láser pulsado de $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$. Como se ilustra en el esquema de niveles de la Fig. 6.3, el nivel ${}^5\text{D}_1$ decae parcialmente de forma radiativa, dando lugar a las bandas de emisión ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_3$, y ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_4$, y parcialmente de forma no radiativa, poblando el nivel ${}^5\text{D}_0$. Por su parte, el decaimiento del multiplete ${}^5\text{D}_0$ es básicamente radiativo a los distintos niveles inferiores, emisiones ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, y ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ principalmente.

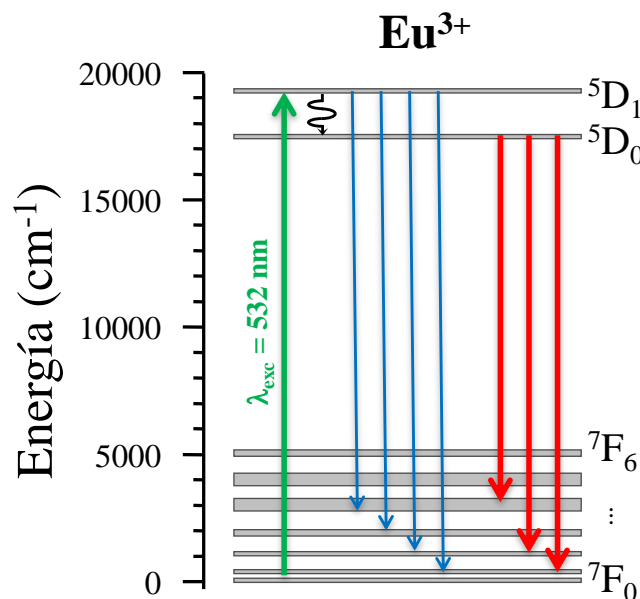


Fig. 6.3 Esquema de niveles del ion Eu^{3+} mostrando las principales emisiones observadas en NaGdF_4 bajo excitación a 532 nm (excitación selectiva del multiplete ${}^5\text{D}_1$ vía la absorción ${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_1$).

La Fig. 6.4 muestra el espectro de emisión medido en las condiciones indicadas y registrado con ayuda de un amplificador lock-in. El espectro está compuesto por cinco bandas de emisión centradas en torno a $\lambda \sim 555 \text{ nm}$, $\lambda \sim 590 \text{ nm}$, $\lambda \sim 615 \text{ nm}$, $\lambda \sim 650 \text{ nm}$ y $\lambda \sim 695 \text{ nm}$. Tal y como se ha reportado en otros materiales activados con Eu^{3+} [20,25,28-32], dichas bandas se deben, en general, al solapamiento de las diversas conexiones radiativas procedentes de los multipletes ${}^5\text{D}_1$ y ${}^5\text{D}_0$ a los distintos niveles ${}^7\text{F}_j$ ($j = 0, 1, \dots, 6$). En la figura se ha indicado la posición esperada de estas transiciones a partir de la posición energética de los multipletes del ion Eu^{3+} , mostrada en el esquema de niveles de la Fig. 6.3 (las posibles conexiones radiativas procedentes del nivel ${}^5\text{D}_1$ se muestran en azul y las del ${}^5\text{D}_0$ en rojo).

Teniendo en cuenta las posiciones esperadas de las distintas transiciones, se identifican dos bandas sin solapamiento espectral centradas alrededor de $\lambda \sim 555 \text{ nm}$ y $\lambda \sim 695 \text{ nm}$ correspondiendo a las transiciones ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ y ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$, respectivamente. Contrariamente, para el resto de bandas se espera un elevado solapamiento espectral de las transiciones provenientes de los niveles ${}^5\text{D}_1$ y ${}^5\text{D}_0$. En particular en las bandas más intensas, centradas en $\lambda \sim 590 \text{ nm}$ y $\lambda \sim 615 \text{ nm}$, podría tener lugar el solapamiento de los canales radiativos ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$, ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_3$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ y ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ y ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_4$, respectivamente. En este punto es preciso señalar que la intensidad relativa entre

ambas bandas de emisión es dependiente de la posición cristalográfica que ocupa el ion activo, habiendo sido reportada la transición a $\lambda \sim 590$ nm más intensa en diversos materiales [20,33-36]; mientras que en otros sistemas se ha reportado la transición a $\lambda \sim 615$ nm como la más intensa [29,37-40]. Así, el predominio de la emisión a $\lambda \sim 615$ nm frente a la situada en torno a $\lambda \sim 590$ nm ha sido observado en otras matrices y es indicativo de que los iones Eu^{3+} ocupan principalmente posiciones cristalográficas con un gran carácter **no-centrosimétrico** [23,25,40,41].

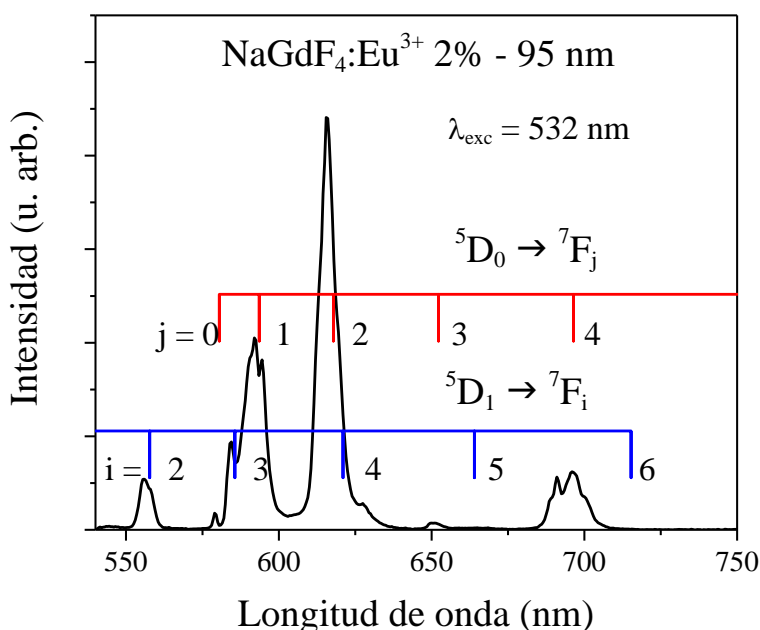


Fig. 6.4 Espectro de emisión de $\text{Eu}^{3+}:\text{NaGdF}_4$ (tamaño 95 nm y concentración de $[\text{Eu}^{3+}] = 2$ mol%) bajo excitación pulsada a 532 nm. Se incluye la posición esperada para las posibles transiciones radiativas desde los multipletes $^5\text{D}_1$ (en azul) y $^5\text{D}_0$ (en rojo) a los niveles inferiores.

En cuanto a la banda situada en torno a $\lambda \sim 650$ nm, mucho menos intensa que cualquiera de las anteriores, estaría formada por el solapamiento de las transiciones $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$, y $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_5$ tal y como ha sido reportado en otras matrices junto a la transición $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_5$ (no mostrada en la figura) [42].

Los resultados anteriores son compatibles con los reportados para nano-partículas de $\text{Eu}^{3+}:\text{NaGdF}_4$ en la fase hexagonal con una concentración de $[\text{Eu}^{3+}] = 1$ mol%, un tamaño de partícula del orden de 20-50 nm y morfología facetada [31,32]; y con los reportados para muestras en volumen, con una concentración de $[\text{Eu}^{3+}] = 0,5$ mol% [43].

De forma adicional, la presencia de las emisiones provenientes del nivel 5D_1 es un claro indicativo de que el material presenta una elevada eficiencia luminiscente, consecuencia de la baja energía que presenta su máximo fonón de red ($\sim 350 \text{ cm}^{-1}$ [44]), resultado que está en perfecto acuerdo con la baja probabilidad de desexcitación no-radiativa esperable para fluoruros (ver Fig. 3.4).

La presencia de la transición $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ ($\lambda \sim 579 \text{ nm}$) en el espectro de emisión, a pesar de ser una transición prohibida ($\Delta J = J' - J = 0$ siendo $J = J' = 0$) tanto a orden dipolar eléctrico forzado como a dipolar magnético, ha sido reportada en otras matrices activadas con Eu^{3+} [23,29,45-47] y se ha explicado aludiendo a términos de orden superior de la interacción con el campo cristalino y de la interacción espín-órbita, que no estando sujetos a la regla de transición mencionada, darían lugar a la presencia de una débil banda de emisión.

En relación a la transición $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$ ($\lambda \sim 815 \text{ nm}$), tal y como se verá en el capítulo 7 de esta memoria, sólo se ha detectado en muestras de alta concentración de Eu^{3+} ($[\text{Eu}^{3+}] \geq 10 \text{ mol\%}$) debido a su baja probabilidad de transición.

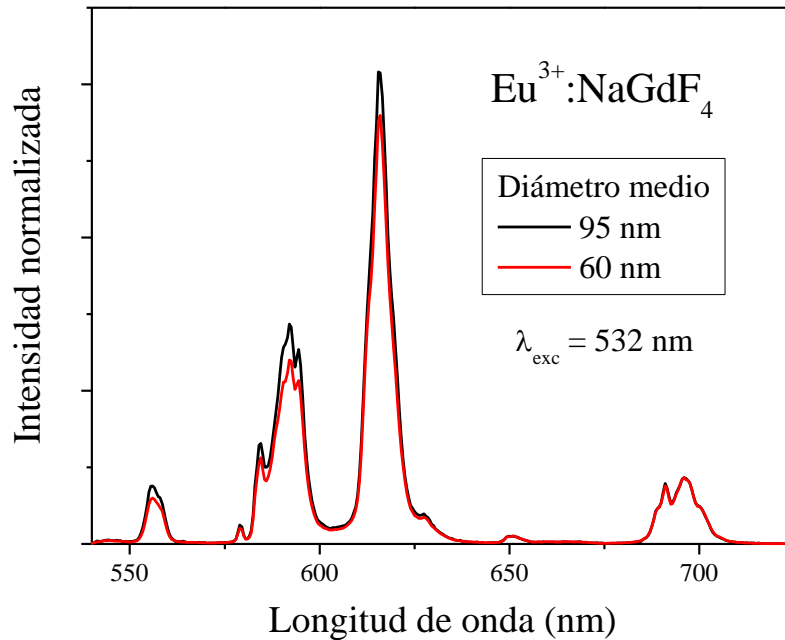


Fig. 6.5 Espectros de emisión de $\text{Eu}^{3+}:\text{NaGdF}_4$, bajo excitación a 532 nm normalizados al área de la banda de 695 nm, para muestras con 95 nm y 60 nm de diámetro.

Con objeto de investigar posibles dependencias con el tamaño de la nano-partícula, se han comparado los espectros de emisión de las muestras de 95 nm y 60 nm utilizando el esquema de excitación indicado en la Fig. 6.3, los resultados obtenidos se muestran en la Fig. 6.5. A fin de facilitar la comparación de ambos espectros, estos se presentan normalizados al área de la transición $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ (banda centrada en torno a 695 nm). Como se puede apreciar, las cinco bandas de emisión mantienen su posición energética observándose tan sólo leves variaciones en las intensidades relativas. Como se verá en el capítulo 8, estas diferencias podrían explicarse considerando pequeñas desviaciones en la incorporación del ion. Es decir, pequeñas desviaciones de la composición nominal que causarían leves modificaciones de las propiedades luminiscentes del multiplete $^5\text{D}_1$.

6.4 Resolución temporal

El solapamiento espectral de las emisiones procedentes de los multipletes $^5\text{D}_1$ y $^5\text{D}_0$ mostrado en la Fig. 6.4, dificulta considerablemente las medidas de vida media para ambos niveles, especialmente en el caso del nivel $^5\text{D}_0$. Así, tras el pulso de excitación, la mezcla de transiciones con distintos valores de vida media da lugar a unos decaimientos temporales que, en general, no son exponenciales simples y varían en función de la longitud de onda seleccionada para realizar la medida. La situación se muestra en la Fig. 6.6 donde se presenta un barrido de la banda de emisión centrada en torno a $\lambda = 590$ nm registrando los distintos decaimientos temporales en función de la longitud de onda (Fig. 6.6(a) detalle del espectro de emisión indicando las distintas longitudes de onda en las que se han realizado las medidas y Fig. 6.6(b) decaimientos temporales obtenidos).

Como se puede ver el decaimiento temporal de la luminiscencia es fuertemente dependiente de la longitud de onda seleccionada. Así, a las longitudes de onda más cortas ($\lambda = 583$ nm y 585 nm) se obtiene un decaimiento no mono-exponencial en el que la parte inicial debería estar relacionada con la relajación multiplete $^5\text{D}_1$ ya que sucede en tiempos comparables al propio pulso de excitación. Los registros a longitudes de onda mayores muestran decaimientos luminiscentes más lentos llegando incluso, en el caso de las longitudes de onda más largas ($\lambda = 592$ nm y 595 nm), a detectarse una

subida inicial (“*rise-time*”) asociada con el tiempo necesario para que el nivel 5D_0 se pueble desde el multiplete 5D_1 .

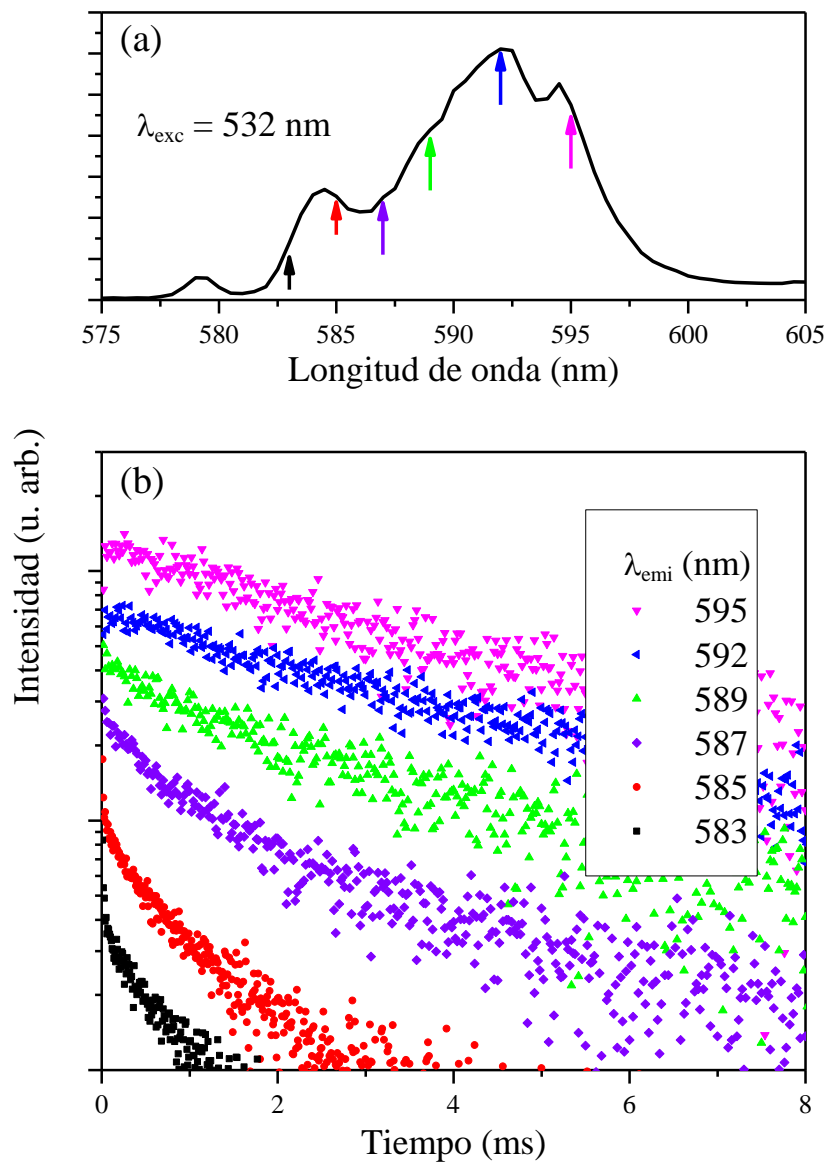


Fig. 6.6 Evolución temporal de la luminiscencia, bajo excitación pulsada a 532 nm, procedente de los multipletes 5D_1 y 5D_0 medida en la zona espectral 583 – 595 nm. (a) Detalle de la banda de emisión centrada en 590 nm, indicando (flechas) las posiciones en las que se ha registrado el decaimiento temporal. (b) Decaimientos temporales obtenidos a distintas longitudes de onda.

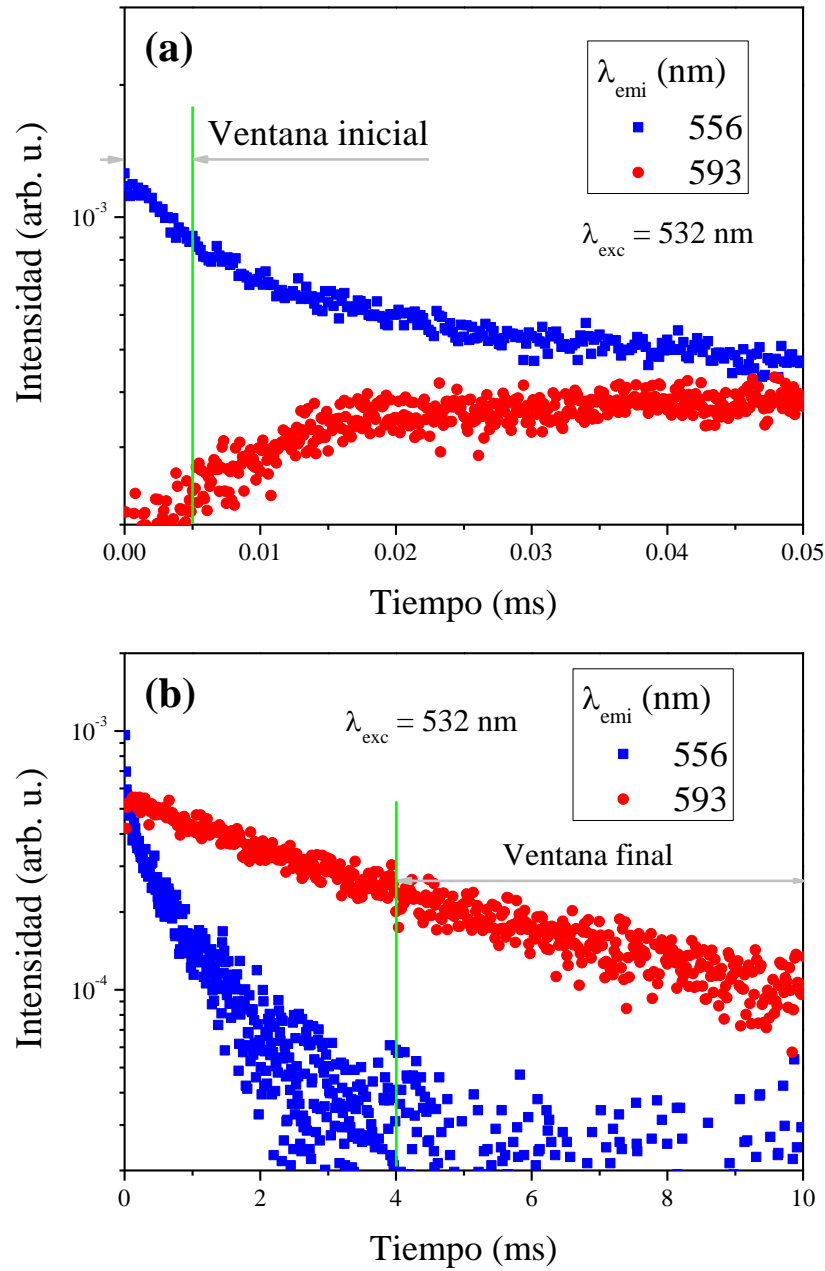


Fig. 6.7 Evolución temporal de la luminiscencia medida a $\lambda = 556 \text{ nm}$ y $\lambda = 593 \text{ nm}$, se muestran las ventanas de integración utilizadas en la resolución temporal de la luminiscencia procedente de los niveles 5D_1 y 5D_0 : (a) rango temporal asociado al decaimiento mayoritario del multiplete $^5D_{17}$ (b) ventana temporal asociada a la contribución del multiplete 5D_0 .

Los distintos tiempos de decaimiento de los multipletes 5D_1 y 5D_0 , y su dependencia con la longitud de onda, han permitido resolver temporalmente el espectro de emisión aislando la contribución de cada uno de ellos al espectro total. Para ello, tal y como se

indica en la Fig. 6.7 se asoció a cada longitud de onda el área bajo la curva de decaimiento en dos rangos o ventanas temporales muy distintas considerando que:

- 1.- Por un lado, el nivel 5D_1 se puebla directamente en tiempos del orden del pulso de excitación, por lo que en tiempos cercanos a éste la luminiscencia detectada se debe a su relajación radiativa (Fig. 6.7(a), $0 < t < 5 \mu s$) siendo despreciable la contribución del multiplete 5D_0 .
- 2.- Por otro lado el multiplete 5D_0 presenta un decaimiento más lento que el nivel 5D_1 , por ello a tiempos suficientemente largos la contribución luminiscente del nivel 5D_1 es despreciable frente a la del 5D_0 (Fig. 6.7(b), $4 ms < t < 10 ms$).
- 3.- Para tiempos intermedios la señal será una combinación lineal de las contribuciones de los multipletes 5D_1 y 5D_0 .

En la Fig. 6.8 se muestra el resultado obtenido al integrar la evolución temporal de la luminiscencia en las ventanas temporales indicadas en la Fig. 6.7, para longitudes de onda en el rango de 540 nm a 720 nm. Como se puede apreciar, la integración en la ventana inicial ($0 < t < 5 \mu s$, espectro azul) permite aislar la luminiscencia procedente del nivel 5D_1 , mientras que el resultado de la integración realizada en la ventana final ($4 ms < t < 10 ms$, espectro rojo) corresponde a la luminiscencia del nivel 5D_0 . Los espectros de ambos niveles, 5D_1 y 5D_0 se presentan normalizados respectivamente a las transiciones $^5D_1 \rightarrow ^7F_2$ y $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ del espectro total (espectro verde), medido en las mismas condiciones experimentales.

A la vista de los resultados anteriores, la banda de emisión idónea para determinar la dinámica del multiplete 5D_1 es la correspondiente a la transición $^5D_1 \rightarrow ^7F_2$ ($\lambda \sim 555 nm$), debido a que dicha emisión se encuentra perfectamente aislada, sin solapar con ninguna transición proveniente del nivel 5D_0 .

Análogamente, en el caso del nivel 5D_0 , el mejor pico para medir la dinámica del multiplete 5D_0 , garantizando que no hay contribución del nivel 5D_1 , sería la banda en torno a 695 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_4$), mientras que los picos más intensos están solapados con emisiones del nivel 5D_1 . Sin embargo, a la hora de medir la vida media del nivel 5D_0 en la transición $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$, se presenta un problema debido a la baja intensidad de esta banda, sobre todo en las muestras de menor concentración. Por ello, la banda de 615

nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$) es el candidato idóneo para medir el decaimiento temporal del multiplete $^5\text{D}_0$ ya que es la más intensa y su contaminación con la emisión del $^5\text{D}_1$ es básicamente despreciable, como se observa en la Fig. 6.8.

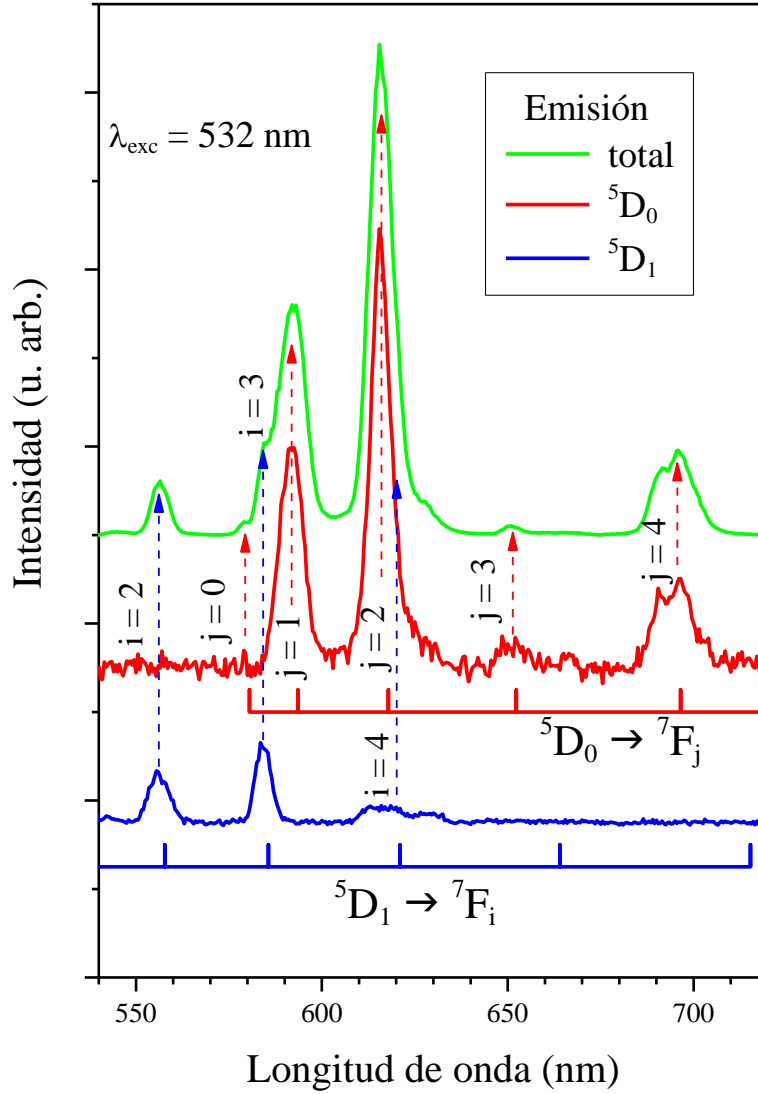


Fig. 6.8 Medida de resolución temporal de la emisión procedente de los niveles $^5\text{D}_1$ y $^5\text{D}_0$. Se incluye la emisión total medida en las mismas condiciones.

6.5 Resultados y conclusiones

En este capítulo se han utilizado nano-partículas de $\text{Eu}^{3+}:\text{NaGdF}_4$ con baja concentración de dopantes para obtener una visión genérica de las principales propiedades espectroscópicas del ion Eu^{3+} .

Se ha demostrado que en condiciones de equilibrio térmico a temperatura ambiente, el espectro de absorción está compuesto básicamente por las transiciones desde los multipletes ${}^7\text{F}_0$ y ${}^7\text{F}_1$ a los niveles superiores.

En el espectro de emisión, obtenido bajo excitación pulsada a 532 nm, se ha detectado un fuerte solapamiento espectral entre los canales radiativos procedentes de los multipletes ${}^5\text{D}_1$ y ${}^5\text{D}_0$. No se ha detectado ningún efecto asociado al tamaño de las nano-partículas en los espectros de emisión, al menos en el caso de las muestras disponibles en este trabajo (95 y 60 nm de diámetro).

Se ha puesto de manifiesto que el solapamiento espectral de las emisiones procedentes de los niveles ${}^5\text{D}_1$ y ${}^5\text{D}_0$ dificulta la medida experimental de vidas medias. Finalmente, se ha hecho uso de la dependencia que muestra el decaimiento temporal de la luminiscencia en el rango visible con la longitud de onda de detección, para aislar temporalmente los espectros de emisión procedentes de ambos multipletes. Los resultados obtenidos indican que las bandas de emisión con menor solapamiento, y por tanto idóneas para medir vidas medias, son las centradas en torno a 555 nm y 615 nm emisiones básicamente aisladas de los multipletes ${}^5\text{D}_1$ y ${}^5\text{D}_0$ respectivamente.

6.6 Bibliografía

- [1] J.S. Kim, P.E. Jeon, J.C. Choi, H.L. Park, S.I. Mho, G.C. Kim, *Applied Physics Letters* 84 (2004) 2931.
- [2] T. Matsuzawa, Y. Aoki, N. Takeuchi, Y. Murayama, *Journal of The Electrochemical Society* 143 (1996) 2670.
- [3] P. Pust, V. Weiler, C. Hecht, A. Tücks, A.S. Wochnik, A.-K. Henß, D. Wiechert, C. Scheu, P.J. Schmidt, W. Schnick, *Nat Mater* 13 (2014) 891.
- [4] A. Kumar, D.K. Rai, S.B. Rai, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 58 (2002) 2115.
- [5] H. Liang, Q. Zhang, Z. Zheng, H. Ming, Z. Li, J. Xu, B. Chen, H. Zhao, *Optics letters* 29 (2004) 477.
- [6] J.H. Park, A.J. Steckl, *Applied Physics Letters* 85 (2004) 4588.
- [7] R. Vijayakumar, K. Maheshvaran, V. Sudarsan, K. Marimuthu, *Journal of Luminescence* 154 (2014) 160.
- [8] D.-K. Kim, W.-K. Kang, *Bulletin of the Korean Chemical Society* 25 (2004) 1859.
- [9] J.M. Kim, H.J. Lee, K.P. Kim, J.S. Yoo, *Journal of The Electrochemical Society* 155 (2008) E189.
- [10] R.P. Rao, D.J. Devine, *Journal of Luminescence* 87–89 (2000) 1260.
- [11] Y.H. Zhou, J. Lin, *Optical Materials* 27 (2005) 1426.
- [12] J.A. Dorman, J.H. Choi, G. Kuzmanich, J.P. Chang, *The Journal of Physical Chemistry C* 116 (2012) 12854.
- [13] S. Lifan, L. Xiao, C. Baojie, P. Edwin Yue Bun, L. Hai, *Journal of Physics D: Applied Physics* 45 (2012) 115301.
- [14] J. Zhang, Y. Yang, Y. Liu, C. Mi, G. Li, B. Han, Y. Zhang, H.J. Seo, *Journal of the American Ceramic Society* 98 (2015) 1567.
- [15] P. Ghosh, S. Tang, A.-V. Mudring, *Journal of Materials Chemistry* 21 (2011) 8640.
- [16] R.T. Wegh, H. Donker, K.D. Oskam, A. Meijerink, *Science* 283 (1999) 663.
- [17] Q.Y. Zhang, X.Y. Huang, *Progress in Materials Science* 55 (2010) 353.
- [18] S.S. Babu, P. Babu, C.K. Jayasankar, W. Sievers, T. Tröster, G. Wortmann, *Journal of Luminescence* 126 (2007) 109.
- [19] C.-K. Duan, M.F. Reid, *Journal of Alloys and Compounds* 418 (2006) 213.
- [20] H. Ebendorff-Heidepriem, D. Ehrt, *Journal of Non-Crystalline Solids* 208 (1996) 205.
- [21] C. Görller-Walrand, L. Fluyt, A. Ceulemans, W.T. Carnall, *The Journal of Chemical Physics* 95 (1991) 3099.
- [22] J. Hölsä, M. Lastusaari, M. Marysko, *Journal of Solid State Chemistry* 178 (2005) 435.

-
- [23] P.A. Tanner, *Chemical Society Reviews* 42 (2013) 5090.
- [24] C. Görller-Walrand, K. Binnemans, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Elsevier, 1998, p. 101.
- [25] M.R. Dousti, G.Y. Poirier, A.S.S. de Camargo, *Optical Materials* 45 (2015) 185.
- [26] N.O. Nuñez, S.R. Liviano, M. Ocaña, *Journal of Colloid and Interface Science* 349 (2010) 484.
- [27] D. Chen, Y. Yu, P. Huang, H. Lin, Z. Shan, Y. Wang, *Acta Materialia* 58 (2010) 3035.
- [28] X. Li, B. Chen, R. Shen, H. Zhong, L. Cheng, J. Sun, J. Zhang, H. Zhong, Y. Tian, G. Du, *Journal of Physics D: Applied Physics* 44 (2011) 335403.
- [29] M.H.V. Werts, R.T.F. Jukes, J.W. Verhoeven, *Physical Chemistry Chemical Physics* 4 (2002) 1542.
- [30] R. Reisfeld, E. Greenberg, R.N. Brown, M.G. Drexhage, C.K. Jørgensen, *Chemical Physics Letters* 95 (1983) 91.
- [31] M. Karbowiak, A. Mech, A. Bednarkiewicz, W. Stręk, L. Kępiński, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 66 (2005) 1008.
- [32] P. Ptacek, H. Schäfer, K. Kömpe, M. Haase, *Advanced Functional Materials* 17 (2007) 3843.
- [33] D. Hreniak, W. Strek, J. Amami, Y. Guyot, G. Boulon, C. Goutaudier, R. Pazik, *Journal of Alloys and Compounds* 380 (2004) 348.
- [34] B. Blanzat, L. Boehm, C.K. Jørgensen, R. Reisfeld, N. Spector, *Journal of Solid State Chemistry* 32 (1980) 185.
- [35] M. Dejneka, E. Snitzer, R.E. Riman, *Journal of Luminescence* 65 (1995) 227.
- [36] D. Pi, F. Wang, X. Fan, M. Wang, Y. Zhang, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 61 (2005) 2455.
- [37] A. Huignard, V. Buissette, A.-C. Franville, T. Gacoin, J.-P. Boilot, *The Journal of Physical Chemistry B* 107 (2003) 6754.
- [38] O. Meza, E.G. Villabona-Leal, L.A. Diaz-Torres, H. Desirena, J.L. Rodríguez-López, E. Pérez, *The Journal of Physical Chemistry A* 118 (2014) 1390.
- [39] Y. Tian, B. Chen, R. Hua, J. Sun, L. Cheng, H. Zhong, X. Li, J. Zhang, Y. Zheng, T. Yu, L. Huang, H. Yu, *Journal of Applied Physics* 109 (2011) 053511.
- [40] Y. Nageno, H. Takebe, K. Morinaga, T. Izumitani, *Journal of Non-Crystalline Solids* 169 (1994) 288.
- [41] S. Arunkumar, K. Marimuthu, *Journal of Luminescence* 139 (2013) 6.
- [42] B. Henderson, G.F. Imbusch, *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, Oxford University Press, New York, 1989.
- [43] F. You, Y. Wang, J. Lin, Y. Tao, *Journal of Alloys and Compounds* 343 (2002) 151.
- [44] M. Banski, A. Podhorodecki, J. Misiewicz, M. Afzaal, A.L. Abdelhady, P. O'Brien, *Journal of Materials Chemistry C* 1 (2013) 801.
- [45] M. Tanaka, G. Nishimura, T. Kushida, *Physical Review B* 49 (1994) 16917.

- [46] B. Walsh, in: B. Di Bartolo, O. Forte (Eds.), *Advances in Spectroscopy for Lasers and Sensing*, Springer Netherlands, 2006, p. 403.
- [47] S. Sheik Saleem, T.K.K. Srinivasan, *Pramana - J Phys* 29 (1987) 87.

7 Análisis Judd-Ofelt del sistema



7.1	Introducción.....	124
7.2	Análisis Judd-Ofelt a partir del espectro de emisión	124
7.3	Análisis Judd-Ofelt por medio del espectro de absorción.....	136
7.4	Comparación entre ambos procedimientos.....	145
7.5	Resultados y conclusiones.....	147
7.6	Bibliografía	148

7.1 Introducción

Si bien en el apartado 3.3 se dijo que el método estándar para determinar los parámetros de intensidad de Judd-Ofelt (JO) a partir de fuerzas de oscilador experimentales es el espectro de absorción (a través de la medida de la sección eficaz de absorción), este procedimiento resulta difícil en el caso del ion Eu^{3+} . Por un lado, como se ha mostrado en el capítulo anterior, la pequeña separación energética entre los multipletes ${}^7\text{F}_0$ y ${}^7\text{F}_1$ hace que exista un solapamiento de las distintas bandas de absorción de las transiciones desde el estado fundamental (${}^7\text{F}_0$) y desde el primer excitado (${}^7\text{F}_1$) a los multipletes superiores [1-4]. Por otro lado, dentro del bajo número de bandas aisladas, varias de ellas presentan un carácter puramente dipolar magnético, no resultando de utilidad en la determinación de los parámetros de Judd-Ofelt Ω_t con $t = 2, 4, 6$ [5,6]. Adicionalmente, en muestras nano-estructuradas, hay que añadir la dificultad de determinar la sección eficaz debido a que la medida tanto del espesor como de la concentración presente de iones activos no puede ser realizada con la precisión necesaria.

Por todo lo anterior, en el caso del ion Eu^{3+} , es habitual utilizar el espectro de emisión y la presencia de transiciones dipolares magnéticas puras para obtener los parámetros de intensidad Ω_t [5,7-13].

En este capítulo se presenta el análisis Judd-Ofelt del sistema $\text{Eu}^{3+}:\text{NaGdF}_4$ a partir de los espectros de emisión y absorción (en densidad óptica en vez de sección eficaz) a fin de determinar las propiedades luminiscentes básicas de este ion: probabilidades de transición, vidas medias radiativas (τ_{rad}), y fracciones de desexcitación ($\beta_{i \rightarrow j}$), asociadas a los multipletes de interés en la conversión UV-VIS.

7.2 Análisis Judd-Ofelt a partir del espectro de emisión

En la Fig. 7.1(a) se presenta el espectro de emisión correspondiente a las transiciones procedentes del multiplete ${}^5\text{D}_0$, medido en nano-partículas de $\text{Eu}^{3+}:\text{NaGdF}_4$ de diámetro medio 95 nm y concentración de $[\text{Eu}^{3+}] = 2 \text{ \%mol}$, bajo excitación a $\lambda =$

532 nm (transición ${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_1$). La situación se ilustra en el esquema de niveles mostrado en la Fig. 7.1(b).

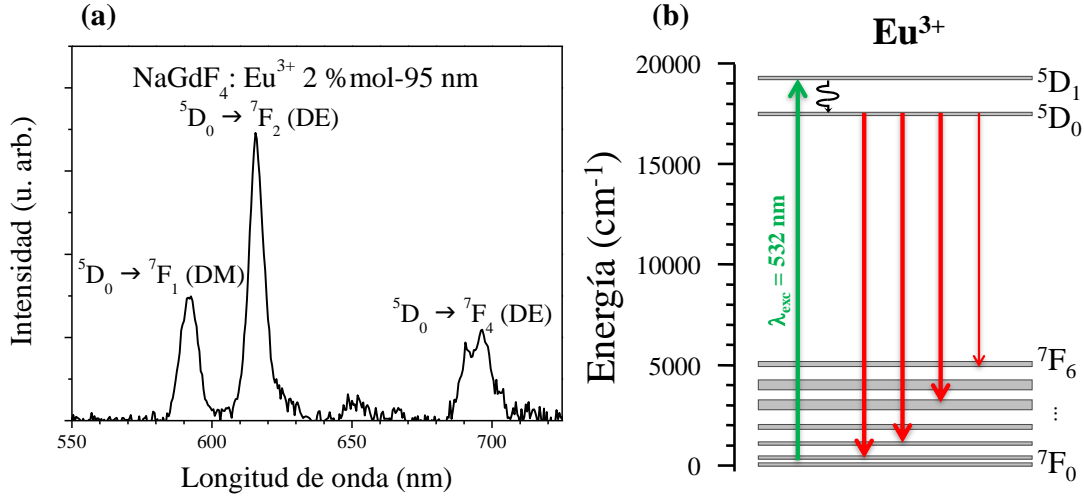


Fig. 7.1 (a) Espectro de emisión resuelto en tiempos de $\text{Eu}^{3+}:\text{NaGdF}_4$ para la muestra de 95 nm con $[\text{Eu}^{3+}] = 2\% \text{ mol}$ corregido por la respuesta del sistema experimental, se indica el carácter dipolar eléctrico forzado (DE) y dipolar magnético (DM) de las transiciones mostradas. (b) Esquema parcial de niveles de energía del ion Eu^{3+} , indicando el esquema de excitación utilizado y las transiciones empleadas en el análisis J-O.

El espectro se ha obtenido resolviendo temporalmente la emisión mediante el procedimiento descrito en la sección 6.4 y ha sido corregido por la respuesta del sistema experimental obtenida en la sección 4.4.2.

Como se indicó en el capítulo anterior, el espectro está compuesto básicamente por tres bandas correspondientes a las relajaciones radiativas ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, y ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$, siendo la primera de ellas de carácter puramente dipolar magnético mientras que las dos últimas presentan un carácter dipolar eléctrico forzado.

El análisis de Judd-Ofelt, a partir del espectro de emisión, consiste en la caracterización de las propiedades luminiscentes del ion Eu^{3+} a partir del número de fotones emitidos en las transiciones desde el nivel ${}^5\text{D}_0$ a los distintos niveles inferiores ${}^7\text{F}_j$ con $j = 1, 2, 4, 6$ [5,7-14].

El carácter puramente dipolar magnético de la transición ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ permite calcular directamente su probabilidad de transición empleando la Ec. (3.18):

$$A_{J \rightarrow J'}^{MD} = \frac{2\pi \alpha_f h^2}{3 m^2 c \bar{\lambda}^3 (2J+1)} n^3 \times \left| \sum_{\gamma SL, \gamma' S' L'} C(\gamma SLJ) C(\gamma' S' L' J') \langle f^N \gamma SLJ \| \mathbf{L} + 2\mathbf{S} \| f^N \gamma' S' L' J' \rangle \right|^2 \quad (7.1)$$

Para obtener $A_{J \rightarrow J'}^{MD}$ se precisa conocer la descomposición en términos de acoplamiento intermedio, $\langle f^N \gamma SLJ \| \mathbf{L} + 2\mathbf{S} \| f^N \gamma' S' L' J' \rangle$. La probabilidad de transición radiativa dipolar magnética ($A_{J \rightarrow J'}^{MD}$) y los elementos reducidos de matriz ($U^{(t)}$) utilizados en el presente estudio fueron calculados gracias al profesor Juan Enrique Muñoz perteneciente a la Universidad Carlos III de Madrid, dichos valores se incluyen en la Tabla A del apéndice. A partir de dichos términos se obtiene para la probabilidad de transición radiativa dipolar magnética de la transición $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ el valor:

$$A_{01}^{MD} = n^3 14,2 s^{-1} \quad (7.2)$$

que es aproximadamente independiente de la interacción con el campo cristalino y, por tanto, del material en el que se encuentre el ion [15].

La intensidad asociada a cada transición $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$ ($j = 1, 2, 4, 6$) puede calcularse mediante:

$$I_{0 \rightarrow j} = \int_{\lambda_{0 \rightarrow j}^{in}}^{\lambda_{0 \rightarrow j}^{fin}} I(\lambda) d\lambda \quad (7.3)$$

donde la integral se extiende a todas las longitudes de onda comprendidas entre $(\lambda_{0 \rightarrow j}^{in}, \lambda_{0 \rightarrow j}^{fin})$ y j hace referencia al valor del momento angular total del multiplete 7F_j . Teniendo en cuenta la energía media $\langle E_{0 \rightarrow i} \rangle$ de la transición en cuestión:

$$\langle E_{0 \rightarrow j} \rangle = h c / \bar{\lambda}_{0 \rightarrow j} \quad (7.4)$$

el número de fotones ($I'_{0 \rightarrow j}$) emitidos por la transición $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$, está dado por:

$$I'_{0 \rightarrow j} = \frac{I_{0 \rightarrow j}}{\langle E_{0 \rightarrow j} \rangle} = \bar{\lambda}_{0 \rightarrow j} \frac{I_{0 \rightarrow j}}{h c} \quad (7.5)$$

donde $\bar{\lambda}_{0 \rightarrow j}$ es la longitud de onda promedio calculada mediante:

$$\bar{\lambda}_{0 \rightarrow j} = \frac{\int_{\lambda_{0 \rightarrow j}^{in}}^{\lambda_{0 \rightarrow j}^{fin}} \lambda \cdot I(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_{0 \rightarrow j}^{in}}^{\lambda_{0 \rightarrow j}^{fin}} I(\lambda) d\lambda} \quad (7.6)$$

Combinando las ecuaciones (7.3), (7.4), (7.5), y (7.6), el número de fotones ($I'_{0 \rightarrow j}$) emitidos en la relajación radiativa ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$, puede calcularse a partir del espectro de emisión mediante:

$$I'_{0 \rightarrow j} = \frac{\int_{\lambda_{0 \rightarrow j}^{in}}^{\lambda_{0 \rightarrow j}^{fin}} \lambda \cdot I(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_{0 \rightarrow j}^{in}}^{\lambda_{0 \rightarrow j}^{fin}} I(\lambda) d\lambda} \frac{\int_{\lambda_{0 \rightarrow j}^{in}}^{\lambda_{0 \rightarrow j}^{fin}} I(\lambda) d\lambda}{h c} = \frac{1}{h c} \int_{\lambda_{0 \rightarrow j}^{in}}^{\lambda_{0 \rightarrow j}^{fin}} \lambda \cdot I(\lambda) d\lambda \quad (7.7)$$

Por otro lado, el número de fotones emitidos por cada transición (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$, con $j = 1, 2, 4, 6$) es proporcional al producto de la probabilidad de transición radiativa (A_{0j}) por el número de iones en el estado excitado:

$$I'_{0 \rightarrow j} = k A_{0j} N_0 \quad (7.8)$$

donde k es una constante debida a las unidades arbitrarias del espectro de emisión, y N_0 es la población en el multiplete ${}^5\text{D}_0$.

Como se ha comentado anteriormente, Ec. (7.2), la transición ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ es puramente dipolar magnética, y por lo tanto su probabilidad de transición, A_{01}^{MD} , es conocida salvo por el valor del índice de refracción del medio. Bajo esta consideración, el número de fotones emitidos en este canal puede evaluarse mediante:

$$I'_{0 \rightarrow 1} = k A_{01}^{MD} N_0 = n^3 N_0 14,2 \text{ s}^{-1} \quad (7.9)$$

Tomando el cociente entre las Ec. (7.8) y (7.9) se eliminan todas las constantes de proporcionalidad y la población del nivel excitado, obteniéndose el siguiente resultado:

$$\frac{I'_{0 \rightarrow j}}{I'_{0 \rightarrow 1}} = \frac{k A_{0j}^{ED} N_0}{k A_{01}^{MD} N_0} = \frac{A_{0j}^{ED}}{A_{01}^{MD}} \quad (7.10)$$

Así, las probabilidades de transición dipolar eléctrica A_{0j}^{ED} asociadas a las transiciones $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$, con $j = 2, 4$, y 6 , se pueden obtener en función del valor de la transición dipolar magnética como:

$$A_{0j}^{ED} = A_{01}^{MD} \left(\frac{I'_{0 \rightarrow j}}{I'_{0 \rightarrow 1}} \right) = n^3 \left(\frac{I'_{0 \rightarrow j}}{I'_{0 \rightarrow 1}} \right) 14,2 \text{ s}^{-1} = n^3 \left(\frac{I_{0 \rightarrow j}}{I_{0 \rightarrow 1}} \right) \frac{\bar{\lambda}_{0 \rightarrow j}}{\bar{\lambda}_{0 \rightarrow 1}} 14,2 \text{ s}^{-1} \quad (7.11)$$

El NaGdF_4 , en su fase hexagonal, es un material uniáxico con unos índices de refracción ordinario $n_o = 1,488$ y extraordinario $n_e = 1,512$ a la longitud de onda de una lámpara de sodio ($\lambda_{Na} = 589 \text{ nm}$), la cual es del orden de las correspondientes a las transiciones mostradas en la Fig. 7.1(a) [16]. Considerando que la orientación de las muestras nano-estructuradas es aleatoria, y por tanto no hay ninguna dirección privilegiada, hay que promediar los índices ordinario y extraordinario para determinar el índice de refracción, n_V :

$$n_V = \frac{(2n_o + n_e)}{3} = 1,496 \quad (7.12)$$

Teniendo en cuenta dicho índice de refracción y aplicando la Ec. (7.2), se obtiene una probabilidad de desexcitación radiativa para la transición dipolar magnética $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, que en primera aproximación es igual a:

$$A_{01}^{MD} = n_V^3 14,2 \text{ s}^{-1} = 47,6 \text{ s}^{-1} \quad (7.13)$$

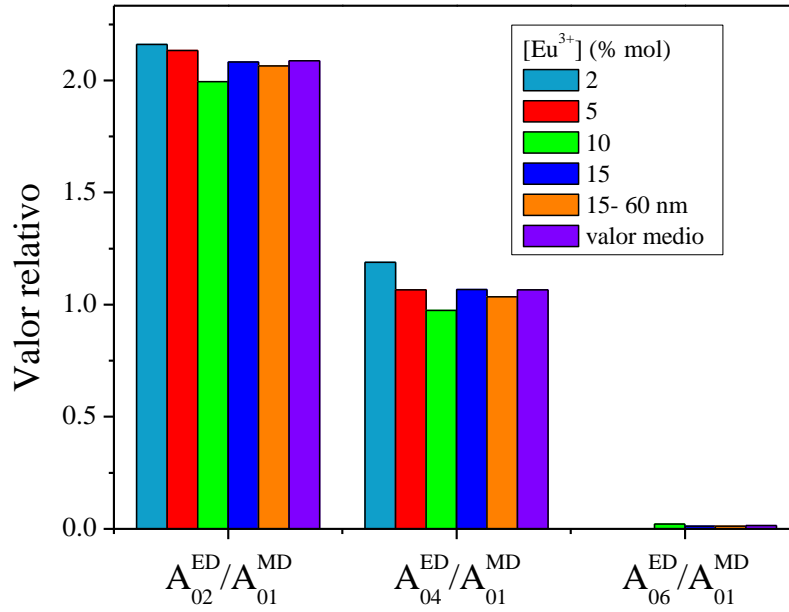


Fig. 7.2 Probabilidades de transición relativas de las transiciones $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (A_{02}^{ED}), $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ (A_{04}^{ED}), y $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$ (A_{06}^{ED}) respecto de la transición $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (A_{01}^{MD}) para las distintas concentraciones de Eu^{3+} estudiadas en esta memoria y diámetro medio de 95 nm. Se incluyen los resultados obtenidos en las nano-partículas de $[\text{Eu}^{3+}] = 15$ %mol y 60 nm, y el valor medio de las distintas concentraciones a efectos de comparación.

En la Fig. 7.2 se muestran las probabilidades de transición relativas A_{0j}^{ED}/A_{01}^{MD} (calculadas por medio de la Ec. (7.10)) para las transiciones $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$, y $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$ respecto de la transición $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ en función de la concentración de Eu^{3+} . Como se puede apreciar, los resultados obtenidos son básicamente independientes de la concentración, y presentan solo una ligera dispersión asociada a la incertidumbre en las medidas experimentales. Igualmente, los resultados no muestran dependencia con el tamaño; a modo de ejemplo, se han incluido los resultados obtenidos en la muestra de 60 nm y $[\text{Eu}^{3+}] = 15$ %mol, los cuales son similares a los valores medios calculados en las nano-partículas de 95 nm.

Es importante mencionar que la transición $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$ solo se ha observado en las muestras con mayores concentraciones y con una intensidad muy débil. Además, coincide en un rango espectral de baja sensibilidad del equipo experimental por lo que la intensidad obtenida para dicha transición tiene muy baja relación señal/ruido mostrando una alta incertidumbre al determinar su intensidad. En la Fig. 7.3 se muestra el espectro de emisión, de $\text{Eu}^{3+}:\text{NaGdF}_4$ de diámetro medio 95 nm y

concentración de $[\text{Eu}^{3+}] = 15 \text{ \%mol}$, resuelto en tiempos y corregido por la respuesta del sistema experimental; se incluye la transición $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_6$, la cual se ha multiplicado por un factor 100.

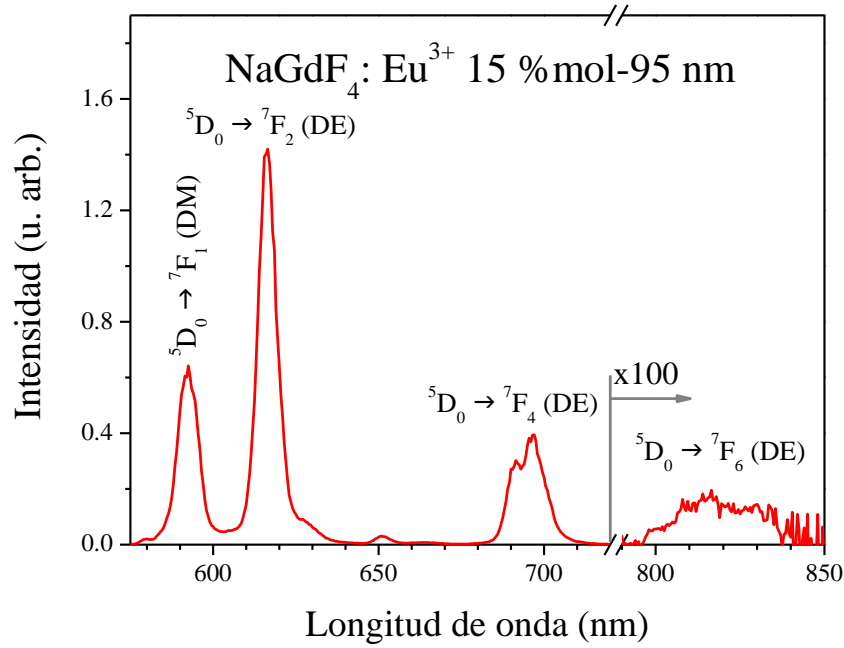


Fig. 7.3 Espectro de emisión resuelto en tiempos de $\text{Eu}^{3+}:\text{NaGdF}_4$ para la muestra de 95 nm con $[\text{Eu}^{3+}] = 15 \text{ \%mol}$ corregido por la respuesta del sistema experimental. Se indica el carácter dipolar eléctrico forzado (DE) y dipolar magnético (DM) de las transiciones mostradas. Se incluye la transición $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_6$, la cual ha sido multiplicada por un factor 100.

Las probabilidades radiativas de las distintas transiciones se han determinado a partir del valor medio de las distintas concentraciones y tamaños. Teniendo en cuenta el valor de la probabilidad de transición dipolar magnética $A_{01}^{MD} = 47,6 \text{ s}^{-1}$ ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$), se obtienen los valores $A_{02}^{ED} = (99 \pm 3) \text{ s}^{-1}$, $A_{04}^{ED} = (51 \pm 4) \text{ s}^{-1}$ y $A_{06}^{ED} \approx (0,7 \pm 0,3) \text{ s}^{-1}$ para las probabilidades de desexcitación de las transiciones $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$, con $j = 2, 4, 6$. A partir de estos resultados, se calcula la probabilidad de desexcitación radiativa total del multiplete $^5\text{D}_0$, $A_0^{total} = (198 \pm 8) \text{ s}^{-1}$, y su vida media radiativa, $\tau_{rad} = (5,0 \pm 0,2) \text{ ms}$.

A continuación se compara el valor de vida media radiativa obtenida en el análisis anterior con el estudio experimental de la dinámica del multiplete $^5\text{D}_0$ en el sistema $\text{Eu}^{3+}:\text{NaGdF}_4$ diluido. Para este fin se procedió a la excitación directa del multiplete $^5\text{D}_1$

por medio del segundo armónico de un láser de $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ pulsado ($\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ nm}$, absorción ${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_1$).

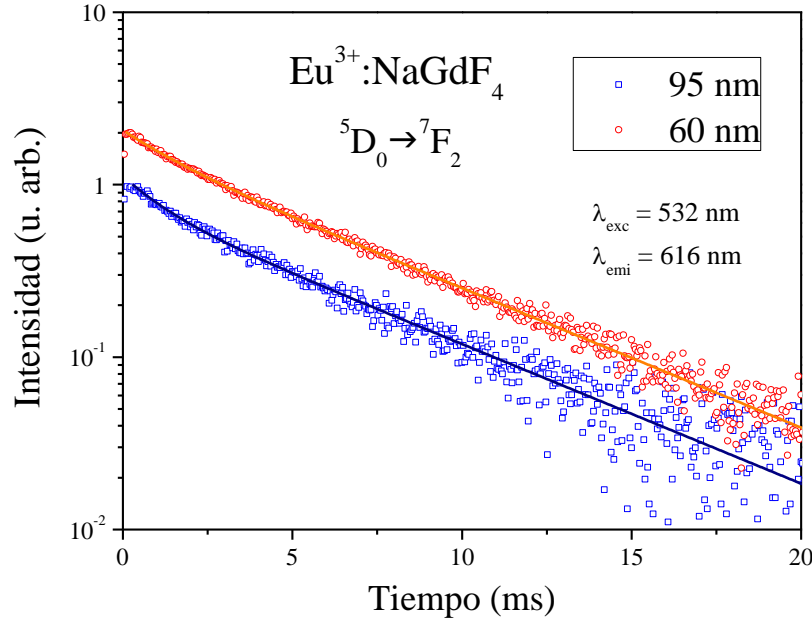


Fig. 7.4 Decaimiento temporal del nivel ${}^5\text{D}_0$ medido a 616 nm (transición ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$) de las muestras de 95 nm (azul) y 60 nm (rojo) de $\text{Eu}^{3+}:\text{NaGdF}_4$ con menor concentración, $[\text{Eu}^{3+}] = 2 \text{ \% mol}$. Se incluyen los ajustes según la Ec. (7.14).

La Fig. 7.4 muestra el decaimiento temporal de la luminiscencia del multiplete ${}^5\text{D}_0$ obtenida en muestras de 95 nm y 60 nm de diámetro medio, medida a través de la relajación ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ ($\lambda_{\text{emi}} = 616 \text{ nm}$). Los resultados obtenidos muestran una rápida subida inicial (debida a la población del multiplete ${}^5\text{D}_0$ desde el ${}^5\text{D}_1$) seguida de un decaimiento ligeramente no-exponencial, con una parte inicial rápida y un posterior decaimiento más lento.

En el estudio de muestras nano-estructuradas es habitual encontrarse decaimientos temporales no-exponenciales, incluso en ausencia de interacciones ion-ion [17-21]. Existen diversas causas que podrían modificar la dinámica de los estados excitados debidas a la estructura nanométrica del sustrato en el que se encuentran. En particular hay que destacar el hecho de que los iones próximos a la superficie del material presentan una mayor interacción con el entorno que los situados en el interior, ello da lugar a una cierta distribución de los valores de vida media en función de la distancia a

la superficie [21-25]. En estos casos es frecuente describir la dinámica temporal mediante una función bi-exponencial de la forma [18,20,26-31]:

$$I(t) = A_c e^{-t/\tau_c} + A_l e^{-t/\tau_l} \quad (7.14)$$

donde A_c y τ_c son la intensidad y la constante de tiempo de la parte rápida, A_l y τ_l son la intensidad y la constante de tiempo de la parte lenta. La dependencia funcional bi-exponencial proporciona buenos ajustes de los datos experimentales, como se aprecia en la Fig. 7.4 (líneas).

Tabla 7-1 Parámetros del ajuste bi-exponencial del decaimiento temporal del multiplete 5D_0 en NaGdF₄ 95 nm y 60 nm de diámetro medio, para la concentración de $[Eu^{3+}] = 2 \text{ \%mol}$.

Diámetro medio	A_c	$\tau_c \text{ (ms)}$	A_l	$\tau_l \text{ (ms)}$
95 nm	0,32	1,1	0,68	5,4
60 nm	0,22	1,5	0,78	5,4

En la Tabla 7-1 se recogen los resultados de los ajustes del decaimiento temporal del multiplete 5D_0 , en las muestras de Eu^{3+} :NaGdF₄ de 95 nm y 60 nm de diámetro medio. Como se puede apreciar, tanto las amplitudes como las constantes de tiempo son básicamente independientes del tamaño, observándose tan solo pequeñas diferencias que afectan al decaimiento a tiempos cortos.

Considerando que la componente corta del decaimiento temporal se asocia a efectos relacionados con la superficie, mientras que la componente larga se relaciona con las propiedades en el interior de la nano-partícula [18,21,32,33], la componente larga del decaimiento debería coincidir con la vida media radiativa del nivel 5D_0 . Como se muestra en la Tabla 7-1, independientemente del tamaño, se obtiene una componente larga de vida media para baja concentración igual a $\tau_l = 5,4 \text{ ms}$, mientras que la vida media radiativa, calculada empleando el índice de refracción correspondiente a NaGdF₄ en volumen (Ec. (7.12)), es igual a $\tau_{rad} = 5,0 \text{ ms}$.

La diferencia significativa entre la vida media radiativa y el resultado experimental se puede explicar considerando los efectos producidos por el entorno de la nano-partícula [24,34]. Cuando el tamaño de partícula es mucho menor que la longitud de onda de la luz, el campo eléctrico local que actúa sobre el ion activo se determina combinando los

efectos del volumen (NaGdF_4), con el medio circundante en el que se encuentran. Dado que las nano-partículas ocupan una fracción del volumen total, es necesario introducir un índice de refracción efectivo n_{ef} , que depende del valor que presenta el material en volumen, n_V , y el valor del medio, n_{med} :

$$n_{ef} = x \cdot n_V + (1 - x)n_{med} \quad (7.15)$$

donde x es el factor de llenado, que da cuenta de la fracción del espacio ocupado por las nano-partículas.

En los cálculos anteriormente realizados se consideró, en primera aproximación, que $n_{ef} = n_V$; sin embargo, imponiendo que $\tau_{rad} \equiv \tau_l$ es posible determinar el valor de n_{ef} así como el factor de llenado, x [35,36]. Teniendo en cuenta que la vida media radiativa es la inversa de la suma de las probabilidades de transición:

$$\frac{1}{\tau_{rad}} = \sum_{j=1,2,4,6} A_{0j} \quad (7.16)$$

junto con la Ec. (7.11), se obtiene:

$$\frac{1}{\tau_{rad}} = A_{01}^{MD} \sum_{j=1,2,4,6} \left(\frac{I'_{0 \rightarrow j}}{I'_{0 \rightarrow 1}} \right) = n_{ef}^3 \sum_{j=1,2,4,6} \left(\frac{I'_{0 \rightarrow j}}{I'_{0 \rightarrow 1}} \right) 14,2 \text{ s}^{-1} \quad (7.17)$$

Por lo tanto, asumiendo que $\tau_{rad} \equiv \tau_l = 5,4 \text{ ms}$, se puede despejar directamente n_{ef} de la relación anterior, obteniéndose el siguiente resultado:

$$n_{ef} \cong \left(\tau_l \sum_{j=1,2,4,6} \left(\frac{I'_{0 \rightarrow j}}{I'_{0 \rightarrow 1}} \right) 14,2 \text{ s}^{-1} \right)^{-\frac{1}{3}} = 1,462 \quad (7.18)$$

Dado que las nano-partículas se encuentran en aire, $n_{med} = 1$, a partir de la Ec. (7.15), se obtiene un factor de llenado:

$$x = 0,93 \quad (7.19)$$

En la Tabla 7-2 se recogen las probabilidades de desexcitación radiativa de las transiciones desde el multiplete 5D_0 a los niveles inferiores, junto con la probabilidad de transición total, la vida media radiativa, y las fracciones de desexcitación β determinadas teniendo en cuenta el índice de refracción efectivo $n_{ef} = 1.462$.

Tabla 7-2 Probabilidades de transición radiativa dipolar eléctrica forzada y dipolar magnética, fracciones de desexcitación (β), vida media radiativa y probabilidad de transición total del multiplete 5D_0 de $\text{Eu}^{3+}:\text{NaGdF}_4$ obtenidas experimentalmente a partir del espectro de emisión considerando un índice de refracción efectivo $n_{ef} = 1.462$.

Nivel inicial	Nivel final	$A_{ED} (s^{-1})$	$A_{MD} (s^{-1})$	$A_{total} (s^{-1})$	$\tau_{rad} (ms)$	$\beta (\%)$
$^5D_0 \rightarrow$				185 ± 5	$5,40 \pm 0,13$	
	7F_6	$0,7 \pm 0,3$	0			0,4%
	7F_5	0	0			0%
	7F_4	47 ± 3	0			25,6%
	7F_3	0	0			0%
	7F_2	92 ± 3	0			50,1%
	7F_1	0	44,4			24,0%
	7F_0	0	0			0%

En este método alternativo de análisis JO, las probabilidades de desexcitación radiativa dipolares eléctricas mostradas en la tabla anterior se utilizan habitualmente para determinar los parámetros de intensidad de Judd-Ofelt Ω_t ($t = 2, 4, 6$) considerando que:

$$A_{02}^{ED} = \frac{32 \pi^3 c \alpha_f}{3 \bar{\lambda}_{02}^3 (2J + 1)} n_{ef} ((n_{ef}^2 + 2)/3)^2 \Omega_2 |\langle ^5D_0 \| \mathbf{U}^{(2)} \| ^7F_2 \rangle|^2 \quad (7.20)$$

$$A_{04}^{ED} = \frac{32 \pi^3 c \alpha_f}{3 \bar{\lambda}_{04}^3 (2J + 1)} n_{ef} ((n_{ef}^2 + 2)/3)^2 \Omega_4 |\langle ^5D_0 \| \mathbf{U}^{(4)} \| ^7F_4 \rangle|^2 \quad (7.21)$$

$$A_{06}^{ED} = \frac{32 \pi^3 c \alpha_f}{3 \bar{\lambda}_{06}^3 (2J+1)} n_{ef} ((n_{ef}^2 + 2)/3)^2 \Omega_6 |\langle {}^5D_0 \| \mathbf{U}^{(6)} \| {}^7F_6 \rangle|^2 \quad (7.22)$$

donde c es la velocidad de la luz en el vacío, α_f es la constante de estructura fina, $\bar{\lambda}_{0j}$ es la longitud de onda promedio de la transición en cuestión, y J es el momento angular total del nivel de partida. Este sistema de ecuaciones se ha obtenido a partir de la definición (3.17) teniendo en cuenta que los elementos reducidos de matriz $|\langle {}^5D_0 \| \mathbf{U}^{(t)} \| {}^7F_j \rangle|^2$ entre el multiplete 5D_0 y los niveles inferiores 7F_j son todos cero salvo $|\langle {}^5D_0 \| \mathbf{U}^{(2)} \| {}^7F_2 \rangle|^2 = 0,00329$, $|\langle {}^5D_0 \| \mathbf{U}^{(4)} \| {}^7F_4 \rangle|^2 = 0,00236$, y $|\langle {}^5D_0 \| \mathbf{U}^{(6)} \| {}^7F_6 \rangle|^2 = 0,00024$ (véase la Tabla A del apéndice).

Sustituyendo los valores de A_{02}^{ED} , A_{04}^{ED} , y A_{06}^{ED} , las longitudes de onda promedio y el resto de constantes, se despejan directamente los parámetros de Judd-Ofelt (Ω_t), con lo que se obtiene:

$$\Omega_2 = 3,30 \cdot 10^{-24} \text{ m}^2 \quad (7.23)$$

$$\Omega_4 = 3,37 \cdot 10^{-24} \text{ m}^2 \quad (7.24)$$

$$\Omega_6 \approx 0,78 \cdot 10^{-24} \text{ m}^2 \quad (7.25)$$

Debido a que la emisión proveniente de la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$ es muy débil, como se ha mostrado en Fig. 7.3, no es posible determinar con exactitud el valor de Ω_6 , si bien la influencia de dicho parámetro en las distintas transiciones de los niveles 5D_j con $j = 0, 1, 2$, y 3 es despreciable frente al peso que tienen los otros dos parámetros para las transiciones desde dichos niveles (ver Tabla A del apéndice).

Una vez obtenidos los parámetros de intensidad de Judd-Ofelt (JO), al igual que en el procedimiento estándar, es posible determinar las propiedades radiativas de los distintos multipletes del ion Eu^{3+} en NaGdF_4 . Así, por medio de la Ec. (3.17), se calculan las probabilidades de desexcitación de las transiciones con carácter dipolar eléctrico forzado, mientras que con ayuda de la Ec. (3.18) se calculan las transiciones con carácter dipolar magnético.

En la Tabla 7-3 se recogen las probabilidades de transición radiativas, tanto dipolares eléctricas forzadas como dipolares magnéticas, y las fracciones de desexcitación de las transiciones desde el multiplete 5D_1 a los distintos multipletes inferiores, también se incluye la probabilidad de desexcitación radiativa total y la vida media radiativa de dicho multiplete.

Tabla 7-3 Probabilidades de transición radiativa, fracciones de desexcitación (β), vida media radiativa y probabilidad de transición total del multiplete 5D_1 de $\text{Eu}^{3+}:\text{NaGdF}_4$ obtenidas a partir de los parámetros Ω_i determinados a partir de los espectros de emisión.

Nivel inicial	Nivel final	$A_{de} (s^{-1})$	$A_{dm} (s^{-1})$	$A_{total} (s^{-1})$	$\tau_{rad} (ms)$	$\beta (\%)$
$^5D_1 \rightarrow$				187,4	5,33	
	5D_0	0	0,8			0,4%
	7F_6	0,5	0			0,3%
	7F_5	5,5	0			2,9%
	7F_4	26,7	0			14,3%
	7F_3	64,4	0			34,4%
	7F_2	10,1	37,8			25,5%
	7F_1	37,6	0			20,1%
	7F_0	0	4,0			2,1%

7.3 Análisis Judd-Ofelt por medio del espectro de absorción

En el presente apartado se obtendrán los parámetros Judd-Ofelt por el método estándar ligeramente modificado; es decir, por medio de medidas de absorción en términos de densidad óptica.

Como se ha comentado en la Introducción, en el caso del muestras nano-estructuradas resulta complicado determinar los parámetros JO a partir de medidas de la absorción, debido a que la medida del espesor y la concentración de la muestra es difícil, lo que limita la evaluación experimental de la sección eficaz de absorción con la precisión necesaria. Sin embargo, como se demuestra en este apartado, es posible utilizar directamente la densidad óptica para realizar el análisis JO evitando así la medida del

espesor y la concentración; utilizando una constante de calibración K que se determinará en el proceso de ajuste. Así, considerando la relación entre la sección eficaz $\sigma(\lambda)$ y la densidad óptica, $DO(\lambda)$:

$$\sigma(\lambda) = \frac{\alpha(\lambda)}{N} = \frac{2,303 DO(\lambda)}{d N} = K DO(\lambda) \quad (7.26)$$

$$\Rightarrow K = \frac{2,303}{d N}$$

donde $\alpha(\lambda)$ es el coeficiente de absorción, d es el espesor de la muestra, y N es la concentración de iones presentes en la muestra.

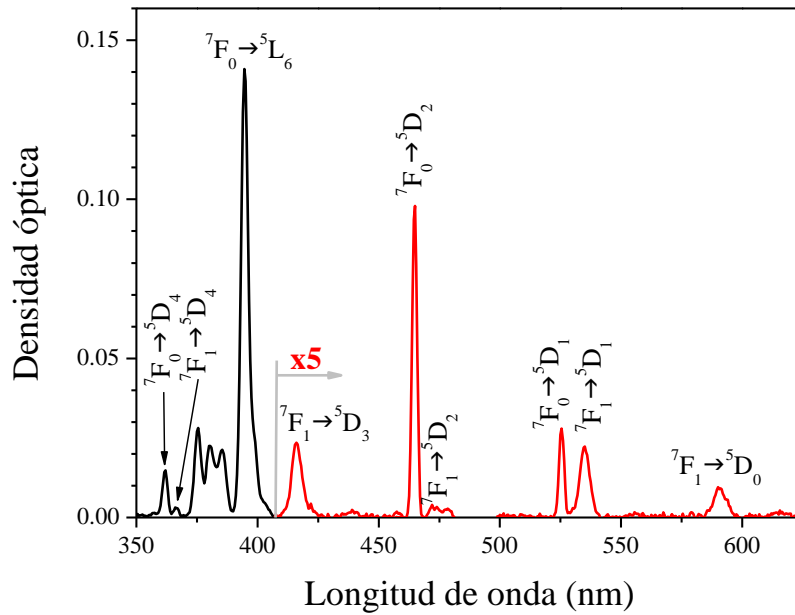


Fig. 7.5 Espectro de absorción de $\text{Eu}^{3+}:\text{NaGdF}_4$, medido a temperatura ambiente, en muestras con un diámetro medio de 95 nm, y con una concentración de $[\text{Eu}^{3+}] = 15\% \text{ mol}$.

En la Fig. 7.5 se muestra el espectro de absorción, medido a temperatura ambiente, en nano-partículas de $\text{Eu}^{3+}:\text{NaGdF}_4$ con un diámetro medio de 95 nm, y con una concentración de $[\text{Eu}^{3+}] = 2\% \text{ mol}$. Se pueden observar las transiciones procedentes de los multipletes 7F_0 y 7F_1 a los distintos niveles en el rango visible y ultravioleta cercano, las cuales se han identificado y etiquetado en la figura. En el espectro se aprecia claramente el solapamiento entre diversas transiciones procedentes de ambos

multipletes, en particular las transiciones ${}^7F_{0,1} \rightarrow {}^5D_1$, ${}^7F_{0,1} \rightarrow {}^5D_2$, y ${}^7F_{0,1} \rightarrow {}^5D_4$. Para visualizar mejor el resultado, en la figura se ha multiplicado por un factor 5 las transiciones en el rango visible ($\lambda > 400 \text{ nm}$); es decir, las transiciones ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_3$, ${}^7F_{0,1} \rightarrow {}^5D_2$, ${}^7F_{0,1} \rightarrow {}^5D_1$, y ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_0$.

El análisis Judd-Ofelt del ion Eu^{3+} a partir del espectro de absorción precisa evaluar adecuadamente la fuerza de oscilador experimental (definida en la Ec (3.4)) teniendo en cuenta la población presente en el multiplete de partida, 7F_0 o 7F_1 , debido a la termalización [2,37-39]. En este caso la fuerza de oscilador experimental se calcula según:

$$f_{T,exp}^{abs} = \frac{1}{X_J(T)} f_{exp}^{abs} = \left(\frac{1}{X_J(T)} \right) \frac{2 m c}{\alpha_f h \bar{\lambda}^2 N} \int_{\lambda_{inicial}}^{\lambda_{final}} \alpha(\lambda) d\lambda \quad (7.27)$$

donde $X_J(T)$ representa la fracción de población en el nivel de partida J (7F_0 o 7F_1) a la temperatura T , que puede evaluarse por medio de la distribución de Boltzmann según la ecuación:

$$X_J(T) = \frac{g_J \exp\left(-\frac{E_J}{k_B T}\right)}{\sum_{(i=0,1)} g_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)} \quad (7.28)$$

donde g_i es la degeneración del estado i , E_i es su posición energética y k_B es la constante de Boltzmann. En principio, el sumatorio se extendería a todos los multipletes del ion; si bien, como se mencionó en la sección 6.2, es suficiente tener en cuenta los niveles 7F_0 y 7F_1 .

Para resolver espectralmente las transiciones solapadas procedentes de los multipletes 7F_0 y 7F_1 , se ha realizado un ajuste gaussiano de las distintas bandas. En la Fig. 7.6 se muestran las transiciones ${}^7F_{0,1} \rightarrow {}^5D_4$, ${}^7F_{0,1} \rightarrow {}^5D_2$, y ${}^7F_{0,1} \rightarrow {}^5D_1$ en función del número de onda a la que se observan en NaGdF_4 , en todos los casos el centro de la gaussiana se ha marcado mediante una flecha. En el caso de la transición ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_2$ el ajuste está formado por dos gaussianas, mientras que el resto de transiciones se han ajustado adecuadamente mediante una única gaussiana.

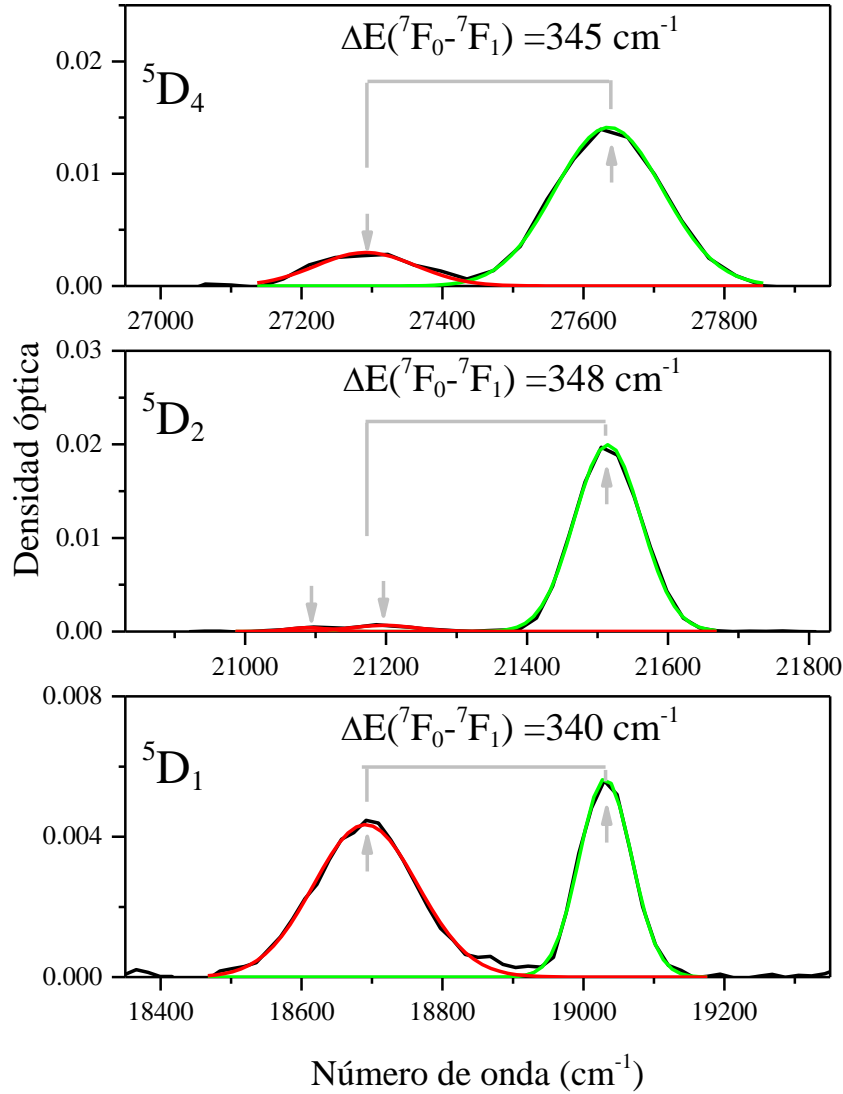


Fig. 7.6 Ajuste gaussiano de las transiciones provenientes de los multipletes $7F_0$ (verde) y $7F_1$ (rojo) a los niveles $5D_4$, $5D_2$ y $5D_1$, indicados en la figura. Se incluye la separación energética entre los niveles $7F_0$ y $7F_1$.

Como se aprecia en la figura anterior, los ajustes gaussianos de las transiciones $7F_{0,1} \rightarrow 5D_4$, $7F_{0,1} \rightarrow 5D_2$, y $7F_{0,1} \rightarrow 5D_1$ permiten establecer que la diferencia de energía entre los niveles $7F_0$ y $7F_1$ (ΔE) es prácticamente constante e igual a:

$$\Delta E_1 = (345 \pm 4) \text{ cm}^{-1} \quad (7.29)$$

El resultado anterior junto a que el espectro de absorción está medido a temperatura ambiente ($T = 300 \text{ K}$), nos permite determinar la distribución de población en los

multipletes ${}^7F_0 (X_0)$ y ${}^7F_1 (X_1)$, debido a la termalización; así, los valores compatibles con los resultados experimentales son:

$$\begin{aligned} X_0 &= 0,64 \\ X_1 &= 0,36 \end{aligned} \quad (7.30)$$

A partir de los valores anteriores es posible calcular las fuerzas de oscilador experimentales, por medio de la Ec. (7.27), de las transiciones desde los multipletes 7F_0 y 7F_1 . Este procedimiento, utilizado con anterioridad en muestras en volumen [2,37-39], se puede modificar ligeramente para realizar el análisis Judd-Ofelt en muestras nanoestructuradas empleando el espectro de absorción en densidades ópticas en lugar de secciones eficaces. Para ello se expresa la fuerza de oscilador experimental (7.27) en función de la densidad óptica (7.26):

$$f_{T,exp}^{abs} = \left(\frac{K}{X_J(T)} \right) f_{exp}^{abs} = \left(\frac{K}{X_J(T)} \right) \frac{2 m c}{\alpha_f h \bar{\lambda}^2} \int_{\lambda_{inicial}}^{\lambda_{final}} DO(\lambda) d\lambda \quad (7.31)$$

donde el término:

$$f_{exp}^{abs} = \frac{2 m c}{\alpha_f h \bar{\lambda}^2} \int_{\lambda_{inicial}}^{\lambda_{final}} DO(\lambda) d\lambda \quad (7.32)$$

se calcula directamente del espectro de absorción, y solo falta por determinar la constante de calibración K que permitirá calibrar la fuerza de oscilador.

Las transiciones ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ y ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_0$ presentan un carácter dipolar magnético puro, (sin contribución dipolar eléctrica forzada), permitiendo determinar la constante de calibración K por comparación entre su valor experimental (área de la transición) y el obtenido de forma teórica utilizando la Ec. (3.9):

$$\begin{aligned} f_{MD}^{abs} &= \frac{h}{6 m c \bar{\lambda} (2J + 1)} n_{ef} \\ &\times \left| \sum_{\gamma SL, \gamma' S' L'} C(\gamma SL) C(\gamma' S' L' J') \langle f^N \gamma SL \| \mathbf{L} + 2\mathbf{S} \| f^N \gamma' S' L' J' \rangle \right|^2 \end{aligned} \quad (7.33)$$

donde n_{ef} representa el índice de refracción efectivo ($n_{ef} = 1.462$, Ec. (7.18)). En el caso de la transición ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$ se obtiene una fuerza de oscilador teórica igual a:

$$f_{MD}^{abs}({}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1) = 2,38 \cdot 10^{-8} \quad (7.34)$$

análogamente, para la transición ${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ se obtiene:

$$f_{MD}^{abs}({}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_0) = 3,66 \cdot 10^{-8} \quad (7.35)$$

Por último, igualando cualquiera de las fuerzas de oscilador experimentales con su valor teórico se puede despejar directamente la constante de calibración; así, usando la transición ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$, se obtiene:

$$f_{MD}^{abs}({}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1) = \left(\frac{K}{X_0}\right) f'_{exp}({}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1) \quad (7.36)$$

$$\Rightarrow K = X_0 \frac{f_{MD}^{abs}({}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1)}{f'_{exp}({}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1)} \quad (7.37)$$

O bien, mediante la transición ${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_0$:

$$f_{MD}^{abs}({}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_0) = \left(\frac{K}{X_1}\right) f'_{exp}({}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_0) \quad (7.38)$$

$$\Rightarrow K = X_1 \frac{f_{MD}^{abs}({}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_0)}{f'_{exp}({}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_0)} \quad (7.39)$$

En este trabajo la constante de calibración se ha determinado a partir de la transición ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$ ya que es la más intensa y está más definida que la transición ${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_0$, como se aprecia en la Fig. 7.5. Por lo tanto a partir del área de la banda correspondiente a la transición ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$, se obtiene:

$$f'_{exp}{}^{abs}({}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1) = 5,82 \cdot 10^{15} m^{-2} \quad (7.40)$$

Teniendo en cuenta este resultado, junto a las relaciones (7.30), (7.34) y (7.37), la constante de calibración es:

$$K = 2,60 \cdot 10^{-24} m^2 \quad (7.41)$$

Una vez que se ha determinado el valor de K , ya es posible calibrar el resto de bandas de absorción, y por tanto calcular sus fuerzas de oscilador experimentales a partir de la Ec. (7.31).

Los parámetros de Judd-Ofelt (Ω_t) se han determinado minimizando la desviación cuadrática media normalizada, Ec. (3.16), entre las fuerzas de oscilador dipolares eléctricas experimentales y las calculadas (esto permite que transiciones con distintas intensidades tengan el mismo peso a la hora de realizar el ajuste):

$$f_{T,exp}^{ED} = f_{T,exp}^{abs} - f_{MD}^{abs} \quad (7.42)$$

Tabla 7-4 Fuerzas de oscilador dipolares eléctricas, experimentales ($f_{T,exp}^{ED}$) y calculadas (f_{cal}^{ED}), para el mejor ajuste del análisis de Judd-Ofelt.

Nivel inicial	Nivel final	Longitud de onda (nm)	$f_{T,exp}^{ED} (10^{-8})$	$f_{cal}^{ED} (10^{-8})$	$\Delta f (10^{-8})$
${}^7F_0 \rightarrow$	5D_4	361,81	13,10	15,14	-2,04
${}^7F_1 \rightarrow$	5D_4	366,39	3,36	3,16	0,20
${}^7F_0 \rightarrow$	5L_6	394,62	142,8	142,8	0
${}^7F_1 \rightarrow$	5D_3	417,45	8,03	6,32	1,71
${}^7F_0 \rightarrow$	5D_2	464,81	10,91	8,24	2,67
${}^7F_1 \rightarrow$	5D_2	472,46	0,52	0,50	0,02
${}^7F_1 \rightarrow$	5D_1	535,03	6,29	7,69	-1,40
$rms \Delta f = 2,01 \times 10^{-8}$			$rms \Delta f / rms f = 1,4 \%$		

Es importante mencionar que las transiciones ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$ y ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ dependen exclusivamente del parámetro Ω_2 , las transiciones ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_4$ y ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$ dependen

únicamente de Ω_4 , la transición ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ depende solamente de Ω_6 y, por último, la transición ${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_3$ tiene una componente dipolar magnética y otra componente dipolar eléctrica forzada que depende de Ω_2 y Ω_4 . Estas transiciones son las que se han empleado para determinar los parámetros de Judd-Ofelt.

En la Tabla 7-4 se recogen las fuerzas de oscilador dipolares eléctricas experimentales y teóricas, así como su diferencia; también se incluye el error obtenido en el ajuste realizado ($\text{rms } \Delta f$, Ec. (3.15)).

Los parámetros de intensidad de Judd-Ofelt obtenidos en el presente análisis, por medio del espectro de absorción, son:

$$\Omega_2 = 3,31 \cdot 10^{-24} \text{ m}^2 \quad (7.43)$$

$$\Omega_4 = 3,37 \cdot 10^{-24} \text{ m}^2 \quad (7.44)$$

$$\Omega_6 = 2,58 \cdot 10^{-24} \text{ m}^2 \quad (7.45)$$

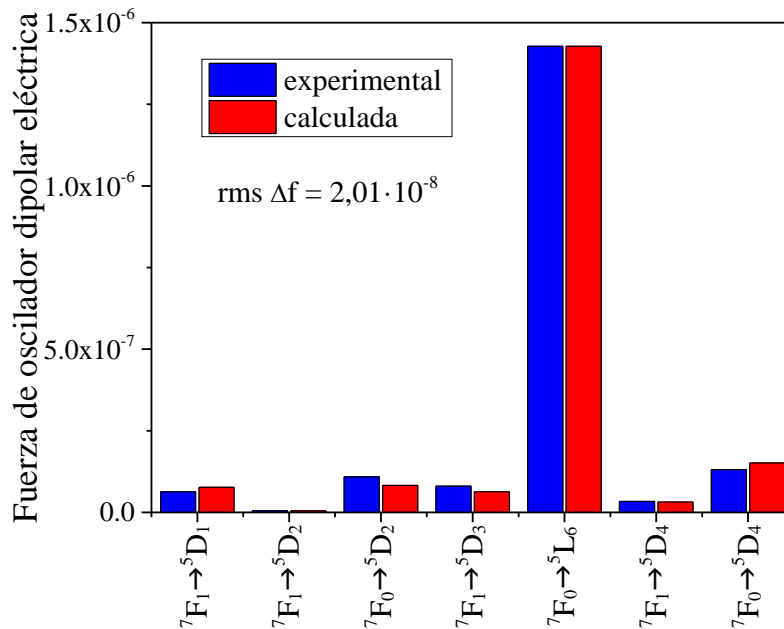


Fig. 7.7 Fuerzas de oscilador experimental (azul) y teórica (roja) para el mejor ajuste del análisis de Judd-Ofelt, se incluye el error cuadrático medio ($\text{rms } \Delta f$) del ajuste.

En la Fig. 7.7 se muestran gráficamente los resultados indicados en la Tabla 7-4. Como se puede apreciar, los parámetros de intensidad obtenidos permiten describir las

fuerzas de oscilador dipolares eléctricas experimentales dentro de un margen de error razonable para este tipo de análisis ($rms \Delta f = 2,01 \times 10^{-8}$).

Los parámetros de intensidad calculados se han usado para determinar las probabilidades de transición radiativas, las fracciones de desexcitación, así como las vidas medias radiativas del sistema $\text{Eu}^{3+}:\text{NaGdF}_4$. Los resultados obtenidos para los multipletes $^5\text{D}_1$ y $^5\text{D}_0$ se presentan en la Tabla 7-5 (el resto de transiciones no han sido calculadas por no ser de interés en el presente trabajo).

Tabla 7-5 Probabilidades de transición radiativa, dipolar eléctrica forzada y dipolar magnética, fracciones de desexcitación (β), probabilidad de transición total y vida media radiativa de los multipletes $^5\text{D}_1$ y $^5\text{D}_0$ de $\text{Eu}^{3+}:\text{NaGdF}_4$ calculadas a partir de los parámetros Ω_t determinados por medio del espectro de absorción.

Nivel inicial	Nivel final	$A_{ED} (s^{-1})$	$A_{MD} (s^{-1})$	$A_{total} (s^{-1})$	$\tau_{rad} (ms)$	$\beta (\%)$
$^5\text{D}_1 \rightarrow$				188,9	5,29	
	$^5\text{D}_0$	0	0,8			0,4%
	$^7\text{F}_6$	1,6	0			0,8%
	$^7\text{F}_5$	5,6	0			3,0%
	$^7\text{F}_4$	26,7	0			14,2%
	$^7\text{F}_3$	64,5	0			34,2%
	$^7\text{F}_2$	10,1	37,8			25,4%
	$^7\text{F}_1$	37,7	0			20,0%
	$^7\text{F}_0$	0	4,0			2,1%
$^5\text{D}_0 \rightarrow$				187,0	5,35	
	$^7\text{F}_6$	2,3	0			1,2%
	$^7\text{F}_5$	0	0			0%
	$^7\text{F}_4$	47,4	0			25,4%
	$^7\text{F}_3$	0	0			0%
	$^7\text{F}_2$	92,9	0			49,7%
	$^7\text{F}_1$	0	44,4			23,7%
	$^7\text{F}_0$	0	0			0%

7.4 Comparación entre ambos procedimientos

Los valores obtenidos para los parámetros de intensidad de Judd-Ofelt por medio del espectro de emisión, junto a los obtenidos a partir del espectro de absorción se muestran en la Fig. 7.8.

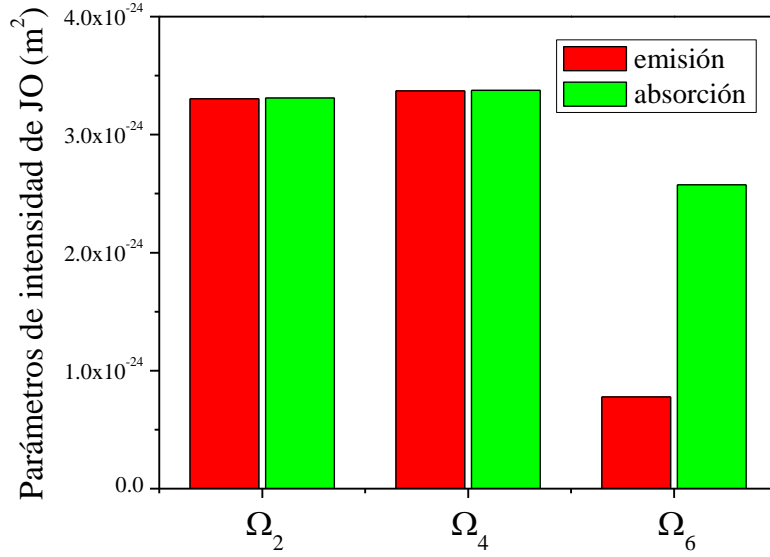


Fig. 7.8 Parámetros de intensidad de Judd-Ofelt obtenidos a partir del espectro de emisión (rojo) y los obtenidos por medio del espectro de absorción (verde).

Como se puede apreciar ambos procedimientos dan valores similares para Ω_2 y Ω_4 , mientras que el valor de Ω_6 depende del método utilizado; debido posiblemente al error cometido en la determinación de dicho parámetro al utilizar el espectro de emisión, como se ha indicado en el apartado 7.2. Por otro lado, como se puede comprobar consultando la Tabla A del apéndice, el parámetro Ω_6 apenas tiene influencia en la probabilidad de transición de los multipletes que se encuentran en el rango visible (5D_j , con $j = 0, 1, 2$, y 3). En particular, en el caso del nivel 5D_0 , la diferencia sería del orden de un 1% si se considera o no dicho parámetro; es decir, si se incluye o se desprecia la transición $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$ al determinar su vida media radiativa.

En la Fig. 7.9 se muestran las probabilidades de transición dipolares eléctricas, calculadas mediante ambos procedimientos (en azul, datos obtenidos a partir del espectro de emisión, y en rojo, datos correspondientes al espectro de absorción). En la Fig. 7.9(a) se muestran los resultados para las transiciones desde el multiplete 5D_0 y en

la Fig. 7.9(b) se recogen los valores de las transiciones desde el nivel 5D_1 . Se observa un gran acuerdo entre los resultados obtenidos por ambos métodos. Las únicas diferencias se observan en las transiciones $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$ y $^5D_1 \rightarrow ^7F_6$ las cuales dependen exclusivamente del parámetro Ω_6 , si bien sus probabilidades de transición son básicamente despreciables frente al valor que presentan las relajaciones al resto de niveles. Igualmente para las vidas medias radiativas ambos procedimientos predicen valores similares, obteniéndose que los multipletes 5D_0 y 5D_1 poseen vidas radiativas de $\tau_{rad} = 5,4 \text{ ms}$ y $\tau_{rad} = 5,3 \text{ ms}$ respectivamente.

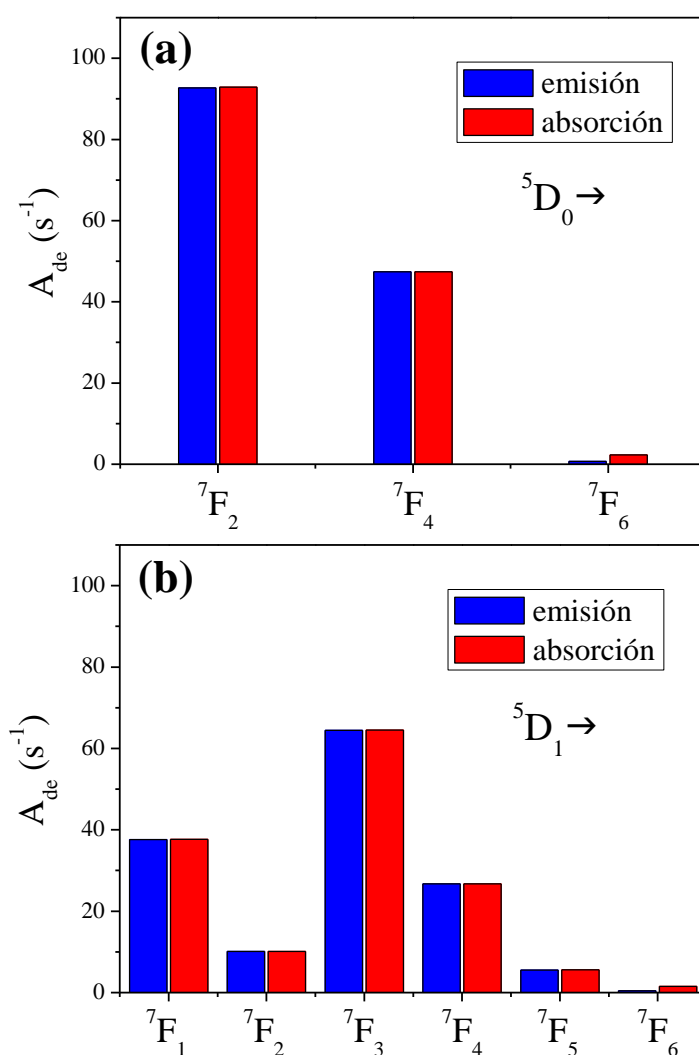


Fig. 7.9 Probabilidades de transición radiativa con carácter dipolar eléctrico forzado, calculadas a partir del espectro de emisión (azul), y del espectro de absorción (rojo); para las transiciones desde el multiplete 5D_0 (a); y para las transiciones desde el multiplete 5D_1 (b).

7.5 Resultados y conclusiones

Se ha realizado el análisis Judd-Ofelt del ion Eu^{3+} en nano-partículas de NaGdF_4 mediante dos procedimientos distintos. En el primero de ellos se ha utilizado espectro de emisión del multiplete $^5\text{D}_0$, aislando la contribución del nivel $^5\text{D}_1$ por medio de la técnica de resolución temporal, presentada en el capítulo anterior. Mediante este procedimiento se ha determinado la relación de intensidades entre las transiciones con carácter dipolar eléctrico ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ y $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_6$) respecto a la transición con carácter puramente dipolar magnético ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$). A partir de estas relaciones se ha establecido un primer conjunto de parámetros de intensidad Judd-Ofelt: $\Omega_2 = 3,30 \cdot 10^{-24} \text{ m}^2$, $\Omega_4 = 3,37 \cdot 10^{-24} \text{ m}^2$ y $\Omega_6 \approx 0,78 \cdot 10^{-24} \text{ m}^2$ compatibles con un índice de refracción efectivo del material $n_{ef} \cong 1,462$; valor que ha sido calculado imponiendo que la vida media radiativa coincida con la componente larga detectada en el decaimiento temporal del multiplete $^5\text{D}_0$.

En segundo lugar, se ha utilizado el método de análisis Judd-Ofelt estándar, basado en el espectro de absorción, en el que se han incluido ligeras modificaciones a fin de considerar la termalización de los niveles $^7\text{F}_0$ y $^7\text{F}_1$ así como la posibilidad de utilizar el espectro de absorción en densidad óptica, evitando la dificultad que conlleva la medida del espesor en sistemas nanométricos. Este método ha permitido determinar un segundo conjunto de parámetros de intensidad: $\Omega_2 = 3,31 \cdot 10^{-24} \text{ m}^2$, $\Omega_4 = 3,37 \cdot 10^{-24} \text{ m}^2$ y $\Omega_6 = 2,57 \cdot 10^{-24} \text{ m}^2$.

Se han utilizado ambos conjuntos de valores Ω_t ($t = 2, 4, 6$) para determinar las probabilidades de transición de los multipletes $^5\text{D}_0$ y $^5\text{D}_1$, así como sus vidas medias radiativas y fracciones de desexcitación radiativas que predicen ambos procedimientos. Los resultados obtenidos indican que ambos métodos de análisis son equivalentes y pueden ser utilizados indistintamente para determinar las propiedades luminiscentes básicas del ion Eu^{3+} en sistemas nano-estructurados.

7.6 Bibliografía

- [1] R. Balda, J. Fernández, J.L. Adam, M.A. Arriandiaga, *Physical Review B* 54 (1996) 12076.
- [2] R.V. Deun, K. Binnemans, C. Görller-Walrand, J.L. Adam, *Journal of Physics: Condensed Matter* 10 (1998) 7231.
- [3] H. Ebendorff-Heidepriem, D. Ehrt, *Journal of Non-Crystalline Solids* 208 (1996) 205.
- [4] A. Kumar, D.K. Rai, S.B. Rai, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 58 (2002) 2115.
- [5] M.J. Weber, T.E. Varitimos, B.H. Matsinger, *Physical Review B* 8 (1973) 47.
- [6] R. Reisfeld, E. Greenberg, R.N. Brown, M.G. Drexhage, C.K. Jørgensen, *Chemical Physics Letters* 95 (1983) 91.
- [7] A. Bednarkiewicz, A. Mech, M. Karbowski, W. Stręk, *Journal of Luminescence* 114 (2005) 247.
- [8] J.C. Boyer, F. Vetrone, J.A. Capobianco, A. Speghini, M. Bettinelli, *The Journal of Physical Chemistry B* 108 (2004) 20137.
- [9] M.R. Dousti, G.Y. Poirier, A.S.S. de Camargo, *Optical Materials* 45 (2015) 185.
- [10] M. Ferhi, C. Bouzidi, K. Horchani-Naifer, H. Elhouichet, M. Ferid, *Journal of Luminescence* 157 (2015) 21.
- [11] S. Georgescu, A. Voiculescu, O. Toma, L. Gheorghe, A. Achim, *Optoelectronics and Advanced Materials-Rapid Communications* 5 (2011) 1139.
- [12] C.A. Kodaira, H.F. Brito, O.L. Malta, O.A. Serra, *Journal of Luminescence* 101 (2003) 11.
- [13] M.H.V. Werts, R.T.F. Jukes, J.W. Verhoeven, *Physical Chemistry Chemical Physics* 4 (2002) 1542.
- [14] D. Hreniak, W. Stręk, J. Amami, Y. Guyot, G. Boulon, C. Goutaudier, R. Pazik, *Journal of Alloys and Compounds* 380 (2004) 348.
- [15] C. Görller-Walrand, L. Fluyt, A. Ceulemans, W.T. Carnall, *The Journal of Chemical Physics* 95 (1991) 3099.
- [16] D.M. Roy, R. Roy, *Journal of the Electrochemical Society* 111 (1964) 421.
- [17] D. Hreniak, J. Doskocz, P. GŁuchowski, R. Lisiecki, W. Stręk, N. Vu, D.X. Loc, T.K. Anh, M. Bettinelli, A. Speghini, *Journal of Luminescence* 131 (2011) 473.
- [18] K. Dolgaleva, R.W. Boyd, P.W. Milonni, *JOSA B* 24 (2007) 516.
- [19] V. Pankratov, A.I. Popov, S.A. Chernov, A. Zharkouskaya, C. Feldmann, *physica status solidi (b)* 247 (2010) 2252.
- [20] J.W. Stouwdam, F.C.J.M. van Veggel, *Nano Letters* 2 (2002) 733.
- [21] J.W. Stouwdam, G.A. Hebbink, J. Huskens, F.C.J.M. van Veggel, *Chemistry of Materials* 15 (2003) 4604.

- [22] G. Liu, X. Chen, in: K.A.J. Gschneider, J.-C.G. Bünzli, V.K. Pecharsky (Eds.), *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth Vol. 37*, Elsevier, 2007.
- [23] G.A. Hebbink, J.W. Stouwdam, D.N. Reinhoudt, F.C.J.M. van Veggel, *Advanced Materials* 14 (2002) 1147.
- [24] R.S. Meltzer, S.P. Feofilov, B. Tissue, H.B. Yuan, *Physical Review B* 60 (1999) R14012.
- [25] H. Schniepp, V. Sandoghdar, *Physical Review Letters* 89 (2002) 257403.
- [26] F. He, P. Yang, N. Niu, W. Wang, S. Gai, D. Wang, J. Lin, *Journal of Colloid and Interface Science* 343 (2010) 71.
- [27] N.S. Singh, R.S. Ningthoujam, M.N. Luwang, S.D. Singh, R.K. Vatsa, *Chemical Physics Letters* 480 (2009) 237.
- [28] M. Zhao, G. Li, J. Zheng, L. Li, L. Yang, *CrystEngComm* 14 (2012) 2062.
- [29] M. Ocaña, E. Cantelar, F. Cussó, *Materials Chemistry and Physics* 125 (2011) 224.
- [30] J. Sun, X. Zhang, Z. Xia, H. Du, *Journal of Applied Physics* 111 (2012) 013101.
- [31] H.-T. Wong, H.L.W. Chan, J.H. Hao, *Applied Physics Letters* 95 (2009) 022512.
- [32] V. Sudarsan, F.C.J.M. van Veggel, R.A. Herring, M. Raudsepp, *Journal of Materials Chemistry* 15 (2005) 1332.
- [33] S. Huang, F. You, *Journal of Luminescence* 129 (2009) 1692.
- [34] C.-K. Duan, M.F. Reid, *Journal of Alloys and Compounds* 418 (2006) 213.
- [35] X. Li, B. Chen, R. Shen, H. Zhong, L. Cheng, J. Sun, J. Zhang, H. Zhong, Y. Tian, G. Du, *Journal of Physics D: Applied Physics* 44 (2011) 335403.
- [36] Y. Tian, B. Chen, R. Hua, J. Sun, L. Cheng, H. Zhong, X. Li, J. Zhang, Y. Zheng, T. Yu, L. Huang, H. Yu, *Journal of Applied Physics* 109 (2011) 053511.
- [37] P. Babu, C.K. Jayasankar, *Physica B: Condensed Matter* 279 (2000) 262.
- [38] K. Binnemans, K. Van Herck, C. Görller-Walrand, *Chemical Physics Letters* 266 (1997) 297.
- [39] C. Görller-Walrand, K. Binnemans, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Elsevier, 1998, p. 101.

8 Transferencia de energía en el sistema $\text{Eu}^{3+}:\text{NaGdF}_4$

8.1	Introducción.....	152
8.2	Luminiscencia fotoestimulada en función de la concentración.....	152
8.3	Dinámica temporal de los niveles $^5\text{D}_1$ y $^5\text{D}_0$	155
8.4	Caracterización de la transferencia de energía	161
8.5	Resultados y conclusiones.....	165
8.6	Bibliografía	167

8.1 Introducción

En los capítulos previos se han presentado y cuantificado las propiedades luminiscentes básicas del sistema $\text{Eu}^{3+}:\text{NaGdF}_4$ en muestras diluidas, evitando efectos de orden superior debidos a la concentración. Al aumentar la concentración de iones activos surgen procesos de transferencia de energía entre iones próximos, los cuales pueden modificar sustancialmente las propiedades luminiscentes, llegando incluso a provocar una aniquilación parcial de la luminiscencia [1-4].

En este capítulo se aborda el estudio de los efectos que induce el incremento de la concentración de ion activo en la luminiscencia de los niveles $^5\text{D}_1$ y $^5\text{D}_0$ en las nanopartículas $\text{Eu}^{3+}:\text{NaGdF}_4$. En particular, se analiza la aparición de procesos de transferencia de energía y cómo afectan a la dinámica de ambos multipletes. Finalmente, utilizando los valores de vida media promedio, se realiza una caracterización macroscópica de estos procesos de interacción ion-ion.

8.2 Luminiscencia fotoestimulada en función de la concentración

En esta sección se presenta una comparación entre los espectros de emisión de las muestras de $\text{Eu}^{3+}:\text{NaGdF}_4$ con concentraciones de $[\text{Eu}^{3+}] = 2, 5, 10$, y $15 \text{ mol}\%$, y con tamaños de 95 nm y 60 nm de diámetro medio. En estas medidas se excitó selectivamente el multiplete $^5\text{D}_1$ por medio del segundo armónico de un láser pulsado de $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ ($\lambda_{exc} = 532 \text{ nm}$, absorción $^7\text{F}_1 \rightarrow ^5\text{D}_1$, según el esquema de excitación mostrado en la Fig. 6.3).

En la Fig. 8.1 se muestran los espectros de emisión para las muestras de $[\text{Eu}^{3+}] = 2 \text{ mol}\%$ (Fig. 8.1(a)) y $[\text{Eu}^{3+}] = 15 \text{ mol}\%$ (Fig. 8.1(b)) en función del tamaño; para visualizar mejor la comparación, los espectros se han normalizado al área. Como se puede observar, para una concentración dada, la forma de línea es básicamente independiente del tamaño medio de las partículas, apreciándose tan sólo ligeras diferencias relacionadas posiblemente con pequeñas variaciones en la concentración de dopante.

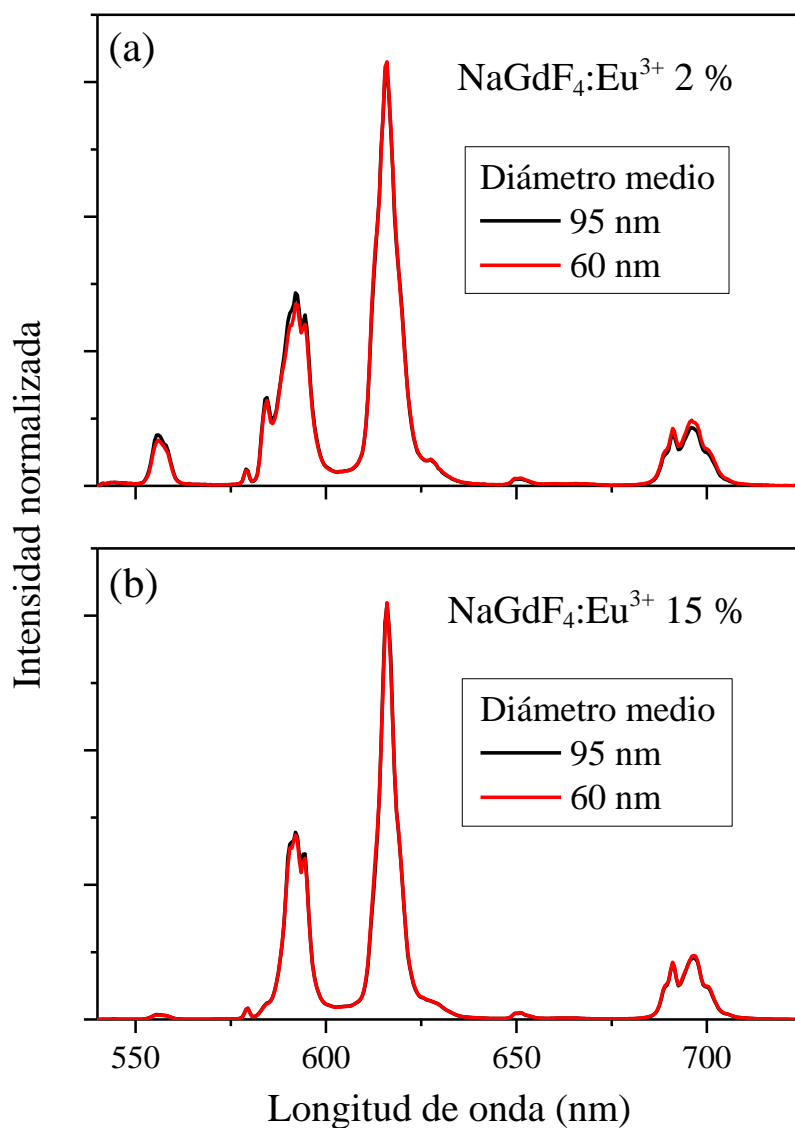


Fig. 8.1 Espectros de emisión de $\text{Eu}^{3+}:\text{NaGdF}_4$, bajo excitación a 532 nm normalizados al área de la luminiscencia, para muestras con 95 nm y 60 nm de diámetro medio para: (a) muestras con concentración de $[\text{Eu}^{3+}] = 2 \text{ mol\%}$, (b) $[\text{Eu}^{3+}] = 15 \text{ mol\%}$.

Adicionalmente, si se comparan los espectros medidos en las muestras más diluidas (Fig. 8.1(a)) con los obtenidos en las muestras más concentradas (Fig. 8.1(b)), se aprecia una clara disminución en la intensidad relativa de la banda centrada en torno a 555 nm (transición $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_2$) respecto a la banda de mayor intensidad, centrada alrededor de 615 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$).

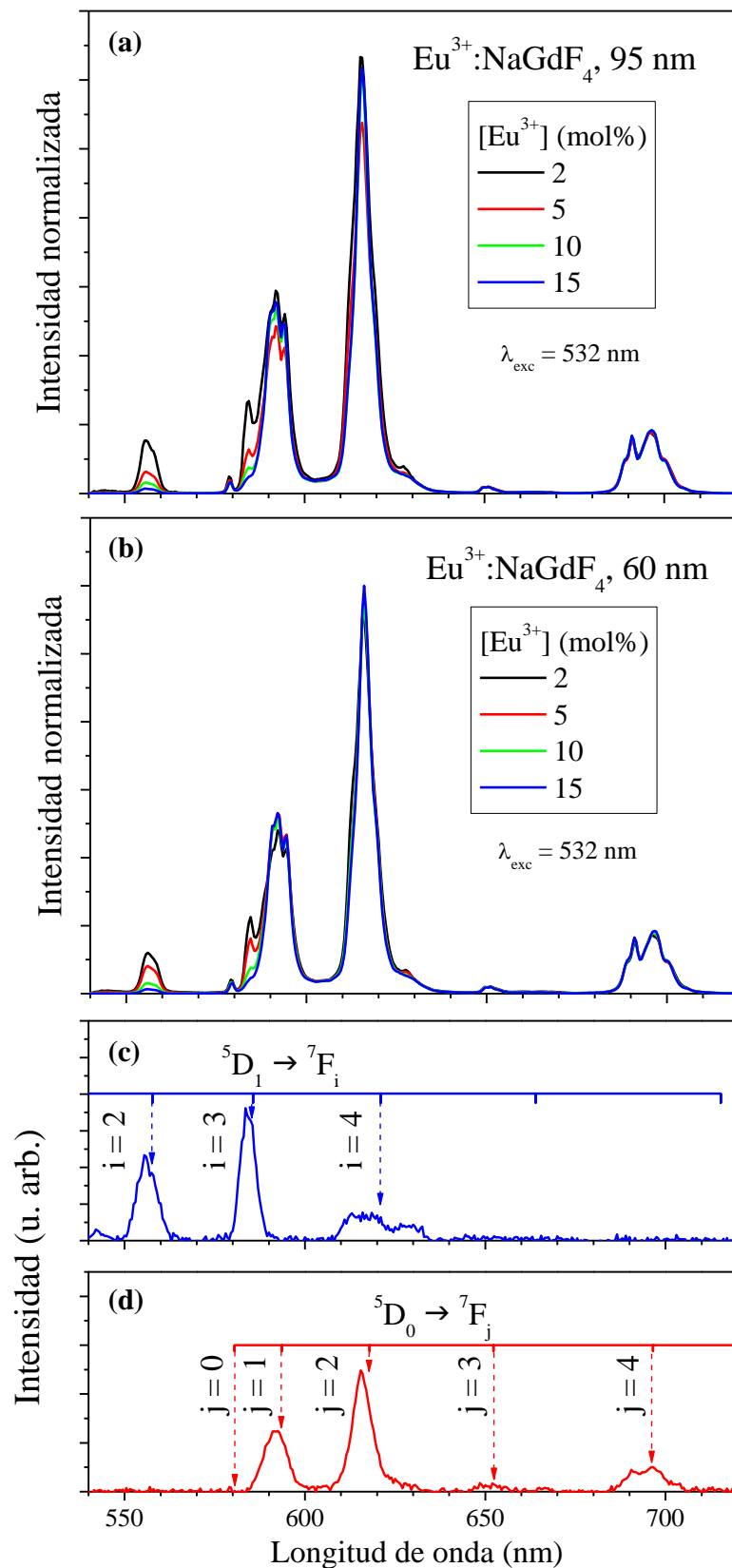


Fig. 8.2 Espectros de emisión de $\text{Eu}^{3+}:\text{NaGdF}_4$ con excitación a 532 nm para las concentraciones de $[\text{Eu}^{3+}] = 2, 5, 10$, y 15 mol%, normalizados respecto a la integral de la transición $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ (banda centrada en torno a $\lambda \sim 695 \text{ nm}$): (a) muestras de 95 nm de diámetro medio, y (b) muestras de 60 nm. Se incluyen los espectros de resolución temporal del multiplete $^5\text{D}_1$ (c), y del multiplete $^5\text{D}_0$ (d).

En la Fig. 8.2 se presentan los espectros de emisión, normalizados ahora respecto a la transición $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$, para las muestras de 95 nm (Fig. 8.2(a)) y de 60 nm (Fig. 8.2(b)). Para facilitar la identificación de las distintas transiciones, se han incluido los espectros aislados correspondientes al nivel $^5\text{D}_1$ (Fig. 8.2(c)) y al nivel $^5\text{D}_0$ (Fig. 8.2(d)) obtenidos utilizando el procedimiento descrito en el apartado 6.4.

Como se puede ver en la figura, independientemente del tamaño de la muestra, el aumento progresivo en la concentración de ion activo da lugar a una reducción monótona en la intensidad de las distintas transiciones que parten del multiplete $^5\text{D}_1$ respecto a las que tienen su origen en el nivel $^5\text{D}_0$; siendo esta reducción particularmente evidente en el caso de la transición $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_2$. Estos resultados son una primera evidencia experimental de la presencia de mecanismos de transferencia de energía en los que el multiplete $^5\text{D}_1$ jugaría el papel de multiplete donador. De este modo y considerando que la eficiencia de estos procesos es creciente con la concentración, la presencia mecanismos de transferencia de energía daría lugar a una competencia entre los canales de relajación espontánea (radiativos y no-radiativos) y el asociado a la interacción ion-ion. El efecto global de dicha competencia sería una reducción en la intensidad de los canales radiativos procedentes del nivel $^5\text{D}_1$.

8.3 Dinámica temporal de los niveles $^5\text{D}_1$ y $^5\text{D}_0$

Con objeto de investigar la posible participación de los multipletes $^5\text{D}_1$ y $^5\text{D}_0$ en procesos de transferencia de energía, se procedió a registrar el decaimiento temporal de la luminiscencia procedente de ambos multipletes en función de la concentración, manteniendo el mismo esquema de excitación empleado en el apartado anterior (Fig. 6.3).

Dinámica del nivel $^5\text{D}_1$

En la Fig. 8.3 se muestran los decaimientos temporales de la luminiscencia del multiplete $^5\text{D}_1$ en función de la concentración, medidos a $\lambda_{emi} = 557 \text{ nm}$ (transición $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_2$), para los tamaños de 95 nm (Fig. 8.3(a)) y 60 nm (Fig. 8.3(b)). En todos los casos e independientemente del diámetro medio de las nano-partículas, la luminiscencia evoluciona en el tiempo siguiendo un comportamiento complejo que no puede describirse mediante una función exponencial simple. Adicionalmente se observa una

clara dependencia con la concentración, siendo el decaimiento luminoso tanto más rápido cuanto mayor es la concentración de europio.

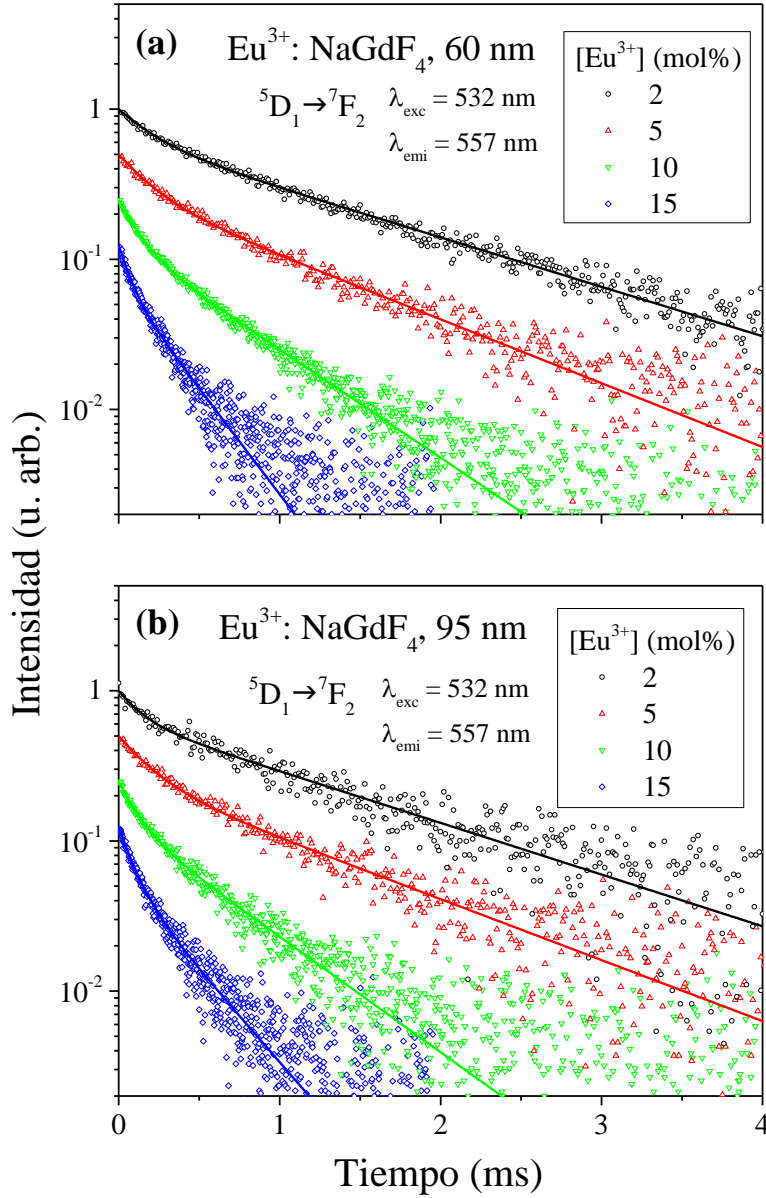


Fig. 8.3 Decaimiento temporal del nivel $^5\text{D}_1$ medido a 557 nm (transición $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_2$) para las concentraciones de $[\text{Eu}^{3+}] = 2, 5, 10$, y 15 mol\% en NaGdF_4 , medido en nano-partículas con tamaños de: (a) 95 nm, (b) 60 nm. Se incluyen los ajustes según la Ec. (8.1).

Como ya se ha mencionado, el carácter multi-exponencial de los decaimientos luminiscentes en nano-partículas ha sido ampliamente reportado en diversos materiales [5-9] y, en general, se puede describir mediante una función bi-exponencial [7,9-15], así:

$$I(t) = A_c e^{-t/\tau_c} + A_l e^{-t/\tau_l} \quad (8.1)$$

donde A_c y τ_c representan la intensidad y la constante de tiempo que gobiernan el decaimiento a tiempos cortos, cercanos al pulso de excitación, y A_l y τ_l sus equivalentes a tiempos largos. La componente rápida del decaimiento temporal, descrita mediante τ_c , se asocia habitualmente a efectos relacionados con interacciones en la superficie de la nano-partícula, mientras que la componente lenta, τ_l , se relaciona con la vida media que presentaría el material en volumen [8,9,16,17].

Alternativamente, en el caso de decaimientos multi-exponenciales, también es común caracterizar la evolución temporal de la luminiscencia mediante la denominada vida media promedio $\langle \tau_{exp} \rangle$ [18,19]. Dicha magnitud permite obtener el tiempo promedio asociado a la distribución temporal de intensidad; en el caso de una dependencia temporal de tipo bi-exponencial, se puede fácilmente demostrar que:

$$\langle \tau_{exp} \rangle \equiv \frac{\int_0^\infty t I(t) dt}{\int_0^\infty I(t) dt} = \frac{A_c \tau_c^2 + A_l \tau_l^2}{A_c \tau_c + A_l \tau_l} \quad (8.2)$$

En el caso de nano-partículas, el cálculo de vida media promedio permite asociar al multiplete emisor un valor de eficiencia cuántica efectiva (η_{ef}) simplemente por extrapolación de la definición utilizada para caracterizar materiales en volumen, así:

$$\eta_{ef} = \frac{\langle \tau_{exp} \rangle}{\tau_{rad}} \quad (8.3)$$

La definición anterior nos permite, por tanto, establecer una magnitud que determina la eficiencia luminiscente de la nano-partícula promediando las interacciones que sienten los iones activos cercanos a la superficie (transferencia de energía, posibles interacciones con los iones o átomos del elemento surfactante, etc.) y aquellas que sienten los iones activos que se encuentran más aislados en el núcleo de la nano-partícula.

En la Tabla 8-1 se recogen los valores de las constantes de decaimiento a tiempos cortos (τ_c) y a tiempos largos (τ_l), así como sus pesos relativos (A_c y A_l), obtenidos ajustando las evoluciones temporales medidas en las distintas muestras (líneas continuas en Fig. 8.3). La tabla incluye el valor promedio de la distribución de intensidad $\langle\tau_{exp}\rangle$ y la eficiencia cuántica efectiva, η_{ef} . Es preciso mencionar que para evaluar la eficiencia asociada al 5D_1 se ha tenido en cuenta que su vida media radiativa es $\tau_{rad} = 5,3 \text{ ms}$, determinada en el capítulo 7 a través del análisis de Judd-Ofelt.

Tabla 8-1 Valores del ajuste bi-exponencial (Ec. (8.1)) de la emisión del nivel 5D_1 para las distintas concentraciones de $[\text{Eu}^{3+}]$ en NaGdF_4 95 nm y 60 nm de diámetro medio, se incluye el valor de vida media promedio $\langle\tau\rangle$, Ec. (8.2), y la eficiencia cuántica efectiva η_{ef} , Ec. (8.3).

95 nm diámetro medio						
$[\text{Eu}^{3+}] \text{ (mol\%)}$	A_c	$\tau_c \text{ (ms)}$	A_l	$\tau_l \text{ (ms)}$	$\langle\tau_{exp}\rangle \text{ (ms)}$	$\eta_{ef} \text{ (\%)}$
2	0,39	0,14	0,61	1,3	1,2	23
5	0,49	0,20	0,51	1,1	0,94	18
10	0,49	0,12	0,51	0,56	0,49	9
15	0,58	0,092	0,42	0,35	0,28	5
60 nm diámetro medio						
$[\text{Eu}^{3+}] \text{ (mol\%)}$	A_c	$\tau_c \text{ (ms)}$	A_l	$\tau_l \text{ (ms)}$	$\langle\tau_{exp}\rangle \text{ (ms)}$	$\eta_{ef} \text{ (\%)}$
2	0,38	0,21	0,62	1,3	1,2	23
5	0,46	0,20	0,54	1,0	0,91	17
10	0,51	0,12	0,49	0,60	0,52	10
15	0,50	0,071	0,50	0,31	0,26	5

Como se puede observar, las constantes de tiempo son básicamente independientes del tamaño, apreciándose una reducción de ambas componentes, τ_c y τ_l , a medida que aumenta la concentración de europio. Adicionalmente, las amplitudes indican que la importancia del decaimiento inicial crece a medida que aumenta la concentración llegando incluso a competir con el decaimiento lento, tal y como sucede en muestras de alta concentración ($[\text{Eu}^{3+}] = 15 \text{ mol\%}$). Todos estos resultados se ven reflejados en el valor de vida media promedio $\langle\tau_{exp}\rangle$, el cual presenta una reducción de $1,2 \text{ ms}$ a $0,3 \text{ ms}$ cuando la concentración de dopante se incrementa de un 2 mol\% a un 15 mol\% .

De forma similar, la eficiencia cuántica efectiva del multiplete 5D_1 indica que la luminiscencia de este nivel se reduce al aumentar la concentración; así, en el caso de las

muestras de menor concentración presenta un valor $\eta_{ef} = 23 \%$, y se reduce progresivamente hasta un 5% en las muestras de mayor concentración.

Dinámica del nivel $^5\text{D}_0$

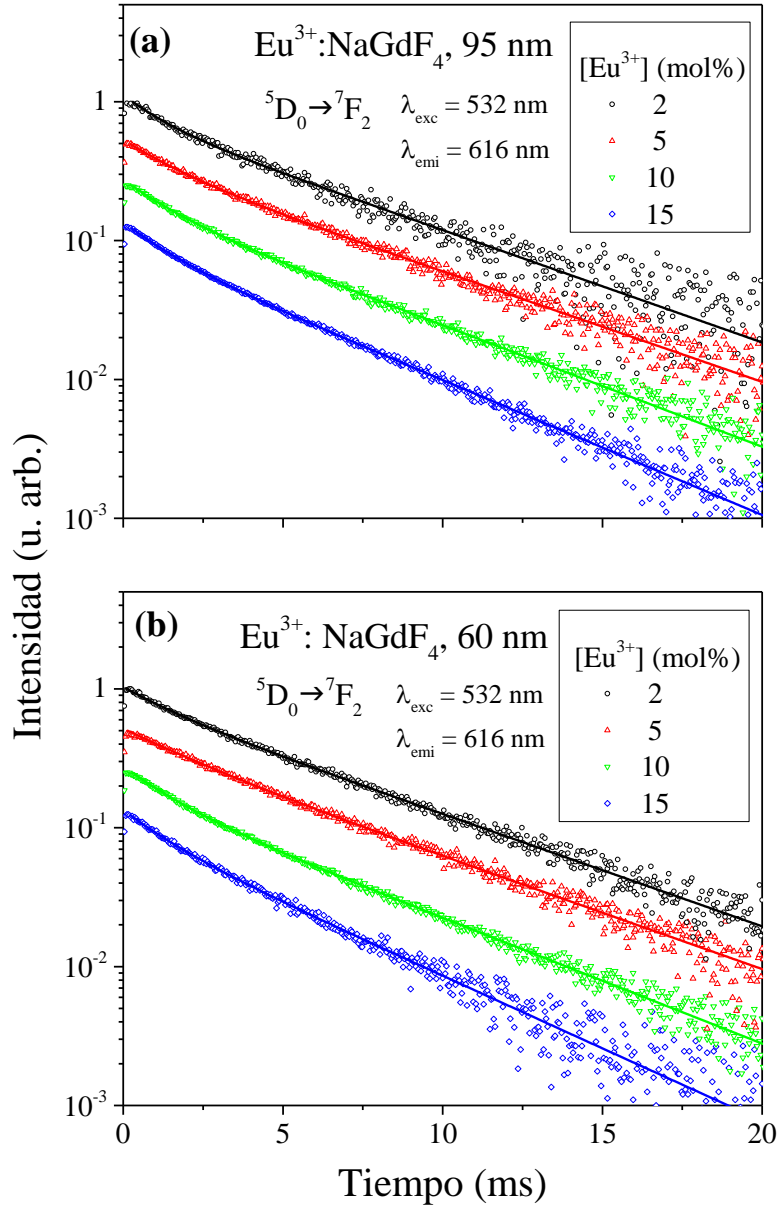


Fig. 8.4 Decaimiento temporal del nivel $^5\text{D}_0$ medido a 616 nm para distintas concentraciones de ion Eu^{3+} en NaGdF_4 , se incluyen los ajustes según la Ec. (8.1). (a) muestras de 95 nm. (b) Muestras de 60 nm.

En cuanto a la dinámica del nivel $^5\text{D}_0$, el decaimiento temporal de su luminiscencia se midió a través de la relajación $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ($\lambda_{\text{emi}} = 616 \text{ nm}$), tras la excitación selectiva al multiplete $^5\text{D}_1$ siguiendo el esquema de excitación ya mencionado.

En la Fig. 8.4 se muestran los decaimientos temporales del nivel 5D_0 obtenidos en función de la concentración de $[Eu^{3+}]$ para los dos tamaños de nano-partículas estudiados. El esquema de excitación empleado induce una etapa de llenado, “*rise-time*”, tiempo necesario para que los canales radiativo y no-radiativo procedentes del nivel 5D_1 pueblen el 5D_0 . Tras esta etapa se observa el decaimiento luminiscente propiamente dicho. De forma similar a lo ya comentado para el nivel 5D_1 , el multiplete 5D_0 presenta una dinámica compleja que puede describirse en términos de un comportamiento bi-exponencial. Como se puede apreciar en la figura, el decaimiento luminiscente de este nivel también es dependiente de la concentración de europio, obteniéndose decaimientos tanto más rápidos cuanto mayor es el nivel de concentración. Por tanto y de forma similar a lo ya expuesto para el multiplete 5D_1 , nuevamente se aprecia una reducción de las constantes de tiempo τ_c y τ_l del decaimiento bi-exponencial. Contrariamente, en este caso, las amplitudes indican que el decaimiento mayoritario del nivel está gobernado por la componente más lenta de la evolución temporal (τ_l), siendo ésta la responsable de un decaimiento cercano al 70% en la población almacenada en el nivel. En la Tabla 8-2 se recogen los parámetros de los distintos ajustes incluidos en la Fig. 8.4 (líneas continuas).

Tabla 8-2 Parámetros del ajuste bi-exponencial (Ec. (8.1)) de la emisión del nivel 5D_0 para las distintas concentraciones de $[Eu^{3+}]$ en las muestras de 95 nm y 60 nm de diámetro medio. Se incluye el valor de vida media promedio $\langle\tau_{exp}\rangle$, Ec. (8.2), y la eficiencia cuántica efectiva η_{ef} , Ec. (8.3).

95 nm diámetro medio						
$[Eu^{3+}]$ (mol%)	A_c	τ_c (ms)	A_l	τ_l (ms)	$\langle\tau_{exp}\rangle$ (ms)	η_{ef} (%)
2	0,32	1,1	0,68	5,4	5,0	93
5	0,29	1,4	0,71	5,4	5,0	93
10	0,33	1,4	0,67	5,0	4,5	83
15	0,32	1,3	0,68	4,5	4,1	76
60 nm diámetro medio						
$[Eu^{3+}]$ (mol%)	A_c	τ_c (ms)	A_l	τ_l (ms)	$\langle\tau_{exp}\rangle$ (ms)	η_{ef} (%)
2	0,22	1,5	0,78	5,4	5,1	94
5	0,20	1,5	0,80	5,3	5,1	94
10	0,35	1,4	0,65	4,8	4,3	80
15	0,29	1,3	0,71	4,2	3,8	70

La vida media promedio, independientemente del tamaño, permanece prácticamente constante hasta una concentración del 5% ($\langle\tau_{exp}\rangle \approx 5 \text{ ms}$), valor a partir del cual decrece monótonamente hasta $\langle\tau_{exp}\rangle \approx 4 \text{ ms}$. Las ligeras desviaciones que presentan las muestras de mayor concentración, $\Delta\langle\tau_{exp}\rangle < 8\%$, están incluidas dentro del margen de error comúnmente aceptado para la medida de vidas medias ($\Delta\tau \sim 10\%$); por tanto, no pueden ser atribuidos con certeza a la variación de tamaño de la nano-partícula.

En cuanto a la eficiencia cuántica efectiva del nivel $^5\text{D}_0$, en las nano-partículas más diluidas, $[\text{Eu}^{3+}] \leq 5 \text{ mol}\%$, se obtienen altas eficiencias luminiscentes, $\eta_{ef} \cong 93 - 94 \%$, detectándose una pequeña reducción al incrementar el nivel de dopante. No obstante, incluso las muestras de mayor concentración mantienen una eficiencia luminiscente considerable, $\eta_{ef} \cong 70 - 76 \%$.

En resumen, todos los resultados experimentales hasta aquí expuestos son compatibles con la presencia de canales adicionales de relajación, activados por el incremento de la concentración de iones dopantes. La evolución temporal de la luminiscencia asociada a los multipletes $^5\text{D}_1$ y $^5\text{D}_0$ y, en particular, la reducción observada en las constantes de tiempo (τ_c y τ_l) al aumentar la concentración indica que, de forma mayoritaria, ambos niveles operan como nivel donador en procesos de transferencia de energía.

8.4 Caracterización de la transferencia de energía

En este apartado se presenta una caracterización de los procesos de transferencia de energía utilizando un punto de vista macroscópico; es decir, considerando el hecho de que este tipo de procesos representan un canal adicional de relajación para el nivel donador (véase apartado 3.7 de esta memoria). Así, la probabilidad de transición total (A_{total}) de un multiplete es la suma de la probabilidad de desexcitación radiativa (A_{rad}), la probabilidad de desexcitación multifonónica (W_{NR}) y la probabilidad de transferencia de energía (W_{TE}):

$$A_{total} = A_{rad} + W_{NR} + W_{TE} \quad (8.4)$$

donde $A_{total} = 1/\tau_{exp}$ es la inversa de la vida media experimental. Los términos A_{rad} y W_{NR} son independientes de la concentración de iones activos [1] y pueden evaluarse a partir de la vida media experimental medida en una muestra de baja concentración en la que la probabilidad de transferencia de energía es básicamente despreciable, $\tau_0 = 1/(A_{rad} + W_{NR})$. Por su parte, el término W_{TE} es dependiente de la concentración y da cuenta de la probabilidad que presentan los procesos de difusión y/o relajación cruzada. Por tanto, desde un punto de vista experimental, W_{TE} se puede evaluar a partir de los valores de vida media obtenidos en muestras de distinta concentración según:

$$W_{TE} = \frac{1}{\tau_{exp}} - \frac{1}{\tau_0} \quad (8.5)$$

La probabilidad de transferencia de energía presenta dos límites bien diferenciados en cuanto a su dependencia funcional [20]:

- Régimen limitado por difusión, en el que la probabilidad de difusión entre iones donores es comparable a la probabilidad de transferencia donor-aceptor:

$$W_{TE} = V \cdot N^2 \quad (8.6)$$

- Régimen de difusión rápida, en el que la probabilidad de difusión es mucho mayor que la probabilidad de transferencia donor-aceptor:

$$W_{TE} = U \cdot N \quad (8.7)$$

donde N es la concentración de ion dopante, V es el coeficiente macroscópico de transferencia en el régimen limitado por difusión y U es su equivalente en el régimen de difusión rápida. Teniendo en cuenta las relaciones anteriores, la dependencia de la vida media promedio con la concentración puede describirse, en el caso del régimen limitado por difusión, como:

$$\langle \tau_{exp} \rangle = \frac{1}{\frac{1}{\langle \tau_0 \rangle} + V \cdot N^2} \quad (8.8)$$

Mientras que el régimen de difusión rápida predice una dependencia con la concentración de la forma:

$$\langle \tau_{exp} \rangle = \frac{1}{\frac{1}{\langle \tau_0 \rangle} + U \cdot N} \quad (8.9)$$

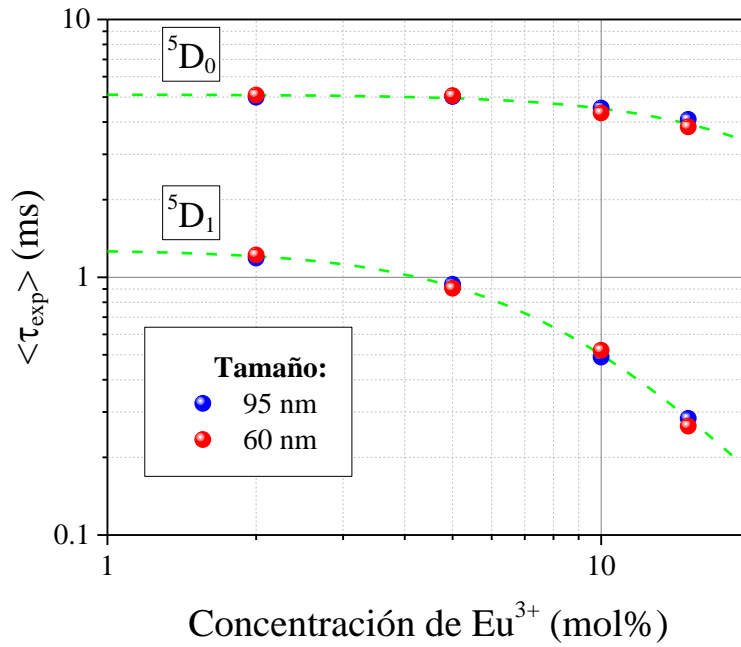


Fig. 8.5 Valor de vida media promedio de los niveles ${}^5\text{D}_1$ y ${}^5\text{D}_0$ en función de la concentración de Eu^{3+} para las muestras de 95 nm (azul) y 60 nm (rojo). Se incluyen los ajustes correspondientes a la aniquilación de la luminiscencia en el régimen limitado por difusión para ambos tamaños (línea verde).

En la Fig. 8.5 se representan los valores obtenidos para las vidas medias promedio de los multipletes ${}^5\text{D}_1$ y ${}^5\text{D}_0$ en función de la concentración de iones activos de Eu^{3+} , para los dos tamaños de nano-partículas estudiados (95 nm (azul) y 60 nm (rojo)). Independiente del tamaño, el mejor ajuste (línea verde) se obtiene considerando que los procesos de transferencia de energía que afectan a ambos multipletes suceden en el régimen denominado limitado por difusión; es decir, aquel en el que la probabilidad de transferencia de energía presenta una dependencia cuadrática con la concentración

de ion dopante. De esta forma, la reducción observada en la vida media promedio para el nivel 5D_0 puede describirse utilizando $\langle\tau_0\rangle = (5,11 \pm 0,07)$ ms y $V = (0,26 \pm 0,03) s^{-1} mol\%^{-2}$. En el caso del multiplete 5D_1 , el mejor ajuste de los datos experimentales se obtiene para $\langle\tau_0\rangle = (1,28 \pm 0,02)$ ms y $V = (12,2 \pm 0,4) s^{-1} mol\%^{-2}$. En ambos casos los errores se han determinado a partir de la desviación estándar.

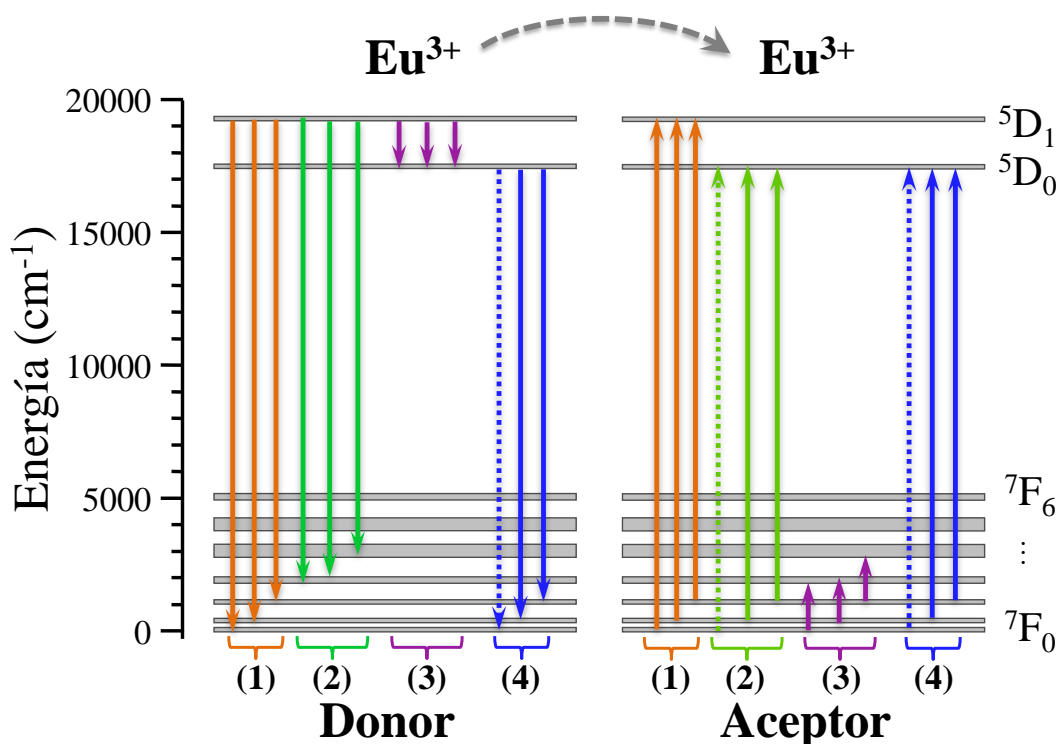


Fig. 8.6 Posibles mecanismos de transferencia de energía entre pares de iones de Eu^{3+} para los multipletes 5D_1 y 5D_0 . (1) Procesos de migración para el multiplete 5D_1 . (2) y (3) Procesos de relajación cruzada del nivel 5D_1 al 5D_0 . (4) Procesos de migración para el multiplete 5D_0 .

En cuanto a los posibles mecanismos responsables de los comportamientos observados, existen múltiples procesos de transferencia de energía (procesos de difusión y relajación cruzada) en los que el multiplete 5D_1 jugaría el papel de nivel donor. A modo de ejemplo, en la Fig. 8.6 se proponen distintos mecanismos energéticamente resonantes que podrían reducir la vida media promedio del multiplete 5D_1 . Se han descartado todos aquellos procesos que involucran a niveles con densidades de población despreciables; es decir, a todos aquellos que deberían presentar una probabilidad de relajación no-radiativa elevada dada su pequeña separación energética con el nivel inmediatamente inferior.

Como se puede apreciar en la figura, todos los procesos difusión y relajación cruzada que representan un canal adicional de relajación para el nivel 5D_1 (mecanismos 1 - 3)

aportan población al nivel $^5\text{D}_0$, siendo éste uno de los multipletes aceptores. Teniendo en cuenta que las constantes de tiempo asociadas al nivel $^5\text{D}_1$ son mucho menores que las correspondientes al multiplete $^5\text{D}_0$, estos procesos de transferencia de energía no afectarían a la dinámica del nivel $^5\text{D}_0$.

En el caso del nivel $^5\text{D}_0$, el mecanismo asociado a la reducción de vida media efectiva podría ser un mecanismo de difusión que, involucrando a cualquiera de los multipletes $^7\text{F}_{0,1,2}$ (poblados térmicamente), diese lugar a la migración de energía hasta alcanzar un centro aniquilador de la luminiscencia (mecanismo 4 en la Fig. 8.6).

Desgraciadamente, la mayoría de procesos mencionados involucran a los multipletes $^7\text{F}_j$, los cuales no son accesibles experimentalmente.

8.5 Resultados y conclusiones

En el presente capítulo se ha presentado el estudio de las propiedades luminiscentes del ion Eu^{3+} en nano-partículas de NaGdF_4 en función del tamaño y la concentración. En los espectros de emisión fotoestimulada se ha observado que, independientemente del tamaño, la intensidad relativa de la emisión del multiplete $^5\text{D}_1$ respecto al $^5\text{D}_0$ presenta una clara dependencia con la concentración de europio, detectándose una reducción significativa de sus bandas de emisión en las concentraciones más altas.

El estudio de la dinámica temporal de los multipletes $^5\text{D}_1$ y $^5\text{D}_0$ ha revelado que, independientemente del tamaño y de la concentración, los decaimientos temporales de la luminiscencia pueden describirse en términos de una función bi-exponencial, donde la componente rápida (τ_c) estaría relacionada con los efectos de superficie, mientras que la componente más lenta (τ_l) tendría que ver con las propiedades intrínsecas del ion activo en el interior de las nano-partículas.

Las constantes de tiempo asociadas a los decaimientos temporales de ambos multipletes, en los dos tamaños de nano-partículas estudiados, presentan una reducción progresiva a medida que aumenta la concentración de ion activo. Así, la vida media promedio del nivel $^5\text{D}_1$ se reduce desde $\langle\tau_{exp}\rangle \cong 1,2 \text{ ms}$ a $\langle\tau_{exp}\rangle \cong 0,3 \text{ ms}$ al aumentar la concentración de europio del 2 mol% a un 15 mol%. En el caso del multiplete $^5\text{D}_0$, la vida media promedio permanece constante hasta valores de

concentración del 5 mol% ($\langle\tau_0\rangle \cong 5\text{ ms}$), y se reduce ligeramente para concentraciones mayores, obteniéndose un valor de $\langle\tau_0\rangle \cong 4\text{ ms}$ para la muestra de mayor concentración estudiada en este trabajo. En cuanto la eficiencia cuántica efectiva de este multiplete, los valores obtenidos indican que es posible mantener altas eficiencias luminiscentes, $\eta_{ef} \cong 94\%$, hasta concentraciones de un 5 mol% de ion activo.

Finalmente, utilizando los valores de vida media promedio, se han cuantificado los procesos de transferencia de energía que afectan a la dinámica de los multipletes 5D_1 y 5D_0 desde un punto de vista macroscópico. En ambos casos la transferencia de energía opera en el régimen limitado por difusión, en el cual la probabilidad de transferencia presenta una dependencia cuadrática con la concentración de iones activos. Para el nivel 5D_1 se ha demostrado que la dependencia en concentración puede describirse mediante una constante de proporcionalidad $V = 12,2\text{ s}^{-1} \cdot \text{mol}\%^{-2}$, asociada probablemente a la presencia de mecanismos de relajación cruzada. En el caso del multiplete 5D_0 este coeficiente es menor, $V = 0,26\text{ s}^{-1} \cdot \text{mol}\%^{-2}$, y podría estar asociado a la presencia de procesos de difusión en los que la energía migraría hasta alcanzar centros aniquiladores de la luminiscencia.

8.6 Bibliografía

- [1] F. Auzel, in: B. Di Bartolo, V. Goldberg (Eds.), *Radiationless processes*, published in cooperation with NATO Scientific Affairs Division [by] Plenum Press, 1980, p. 213.
- [2] B. Henderson, G.F. Imbusch, *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, Oxford University Press, New York, 1989.
- [3] Liu-Jacquier, B. Jacquier, *Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials*, Springer, 2005.
- [4] L.G. Van Uitert, *Journal of Luminescence* 4 (1971) 1.
- [5] D. Hreniak, J. Doskocz, P. Głuchowski, R. Lisiecki, W. Stręk, N. Vu, D.X. Loc, T.K. Anh, M. Bettinelli, A. Speghini, *Journal of Luminescence* 131 (2011) 473.
- [6] V. Pankratov, A.I. Popov, S.A. Chernov, A. Zharkouskaya, C. Feldmann, *physica status solidi (b)* 247 (2010) 2252.
- [7] J.W. Stouwdam, F.C.J.M. van Veggel, *Nano Letters* 2 (2002) 733.
- [8] J.W. Stouwdam, G.A. Hebbink, J. Huskens, F.C.J.M. van Veggel, *Chemistry of Materials* 15 (2003) 4604.
- [9] K. Dolgaleva, R.W. Boyd, P.W. Milonni, *JOSA B* 24 (2007) 516.
- [10] N.S. Singh, R.S. Ningthoujam, M.N. Luwang, S.D. Singh, R.K. Vatsa, *Chemical Physics Letters* 480 (2009) 237.
- [11] M. Zhao, G. Li, J. Zheng, L. Li, L. Yang, *CrystEngComm* 14 (2012) 2062.
- [12] F. He, P. Yang, N. Niu, W. Wang, S. Gai, D. Wang, J. Lin, *Journal of Colloid and Interface Science* 343 (2010) 71.
- [13] M. Ocaña, E. Cantelar, F. Cussó, *Materials Chemistry and Physics* 125 (2011) 224.
- [14] J. Sun, X. Zhang, Z. Xia, H. Du, *Journal of Applied Physics* 111 (2012) 013101.
- [15] H.-T. Wong, H.L.W. Chan, J.H. Hao, *Applied Physics Letters* 95 (2009) 022512.
- [16] V. Sudarsan, F.C.J.M. van Veggel, R.A. Herring, M. Raudsepp, *Journal of Materials Chemistry* 15 (2005) 1332.
- [17] S. Huang, F. You, *Journal of Luminescence* 129 (2009) 1692.
- [18] D. Hreniak, A. Speghini, M. Bettinelli, W. Strek, *Journal of Luminescence* 119–120 (2006) 219.
- [19] M. Inokuti, F. Hirayama, *The Journal of Chemical Physics* 43 (1965) 1978.
- [20] F. Auzel, in: R. Hull, J. Parisi, R.M. Osgood, Jr., H. Warlimont, G. Liu, B. Jacquier (Eds.), *Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials*, Springer Berlin Heidelberg, 2005, p. 266.

9 Tb³⁺:CePO₄ como fósforo emisor verde

9.1	Introducción.....	170
9.2	Luminiscencia fotoestimulada.....	171
9.3	Dinámica del multiplete ⁵ D ₄	175
9.4	Influencia del método de calentamiento durante el proceso de síntesis	177
9.5	Resultados y conclusiones.....	179
9.6	Bibliografía	181

9.1 Introducción

Los materiales micro- y nano-estructurados basados en fosfatos dopados con tierras raras ($\text{Ln}^{3+}:(\text{RE})\text{PO}_4$, donde Ln^{3+} y RE representan cualquier ion lantánido) son en la actualidad ampliamente estudiados debido a su baja toxicidad, alta estabilidad térmica y química y sus altos rendimientos luminiscentes [1,2]. Así, el uso de dopantes tales como Pr^{3+} , Nd^{3+} , Eu^{3+} , ... han permitido sintonizar las propiedades ópticas de estos materiales en un amplio rango espectral con aplicaciones emergentes en diferentes campos como la biomedicina [3-5], materiales fotónicos o amplificación óptica [6,7]. En cuanto a sistemas co-dopados cabe señalar que los fosfatos co-dopados con $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ constituyen uno de los fósforos clásicos usados en iluminación de alta calidad debido a su alto rendimiento cuántico y a su estabilidad a alta temperatura [8-11].

Las principales aplicaciones del ion terbio en estado trivalente se deben a su fosforescencia en la zona visible del espectro electromagnético, siendo ampliamente utilizado como fósforo verde en lámparas fluorescentes, en monitores en color y en otros sistemas tricromáticos [12-14] tales como sistemas generadores de luz blanca [15-17]. Habitualmente en este tipo de aplicaciones el ion Tb^{3+} juega el papel de ion aceptor en sistemas co-dopados con Ce^{3+} [18-20] o Gd^{3+} [21-24] en los que la excitación ultravioleta es convertida a radiación visible.

Por otro lado, en sistemas co-dopados $\text{Tb}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ se ha probado su viabilidad como ion donador en sistemas conversores de luz ultravioleta y visible a infrarrojo cercano [25-27]. Se ha reportado el uso del ion Tb^{3+} para producir “quantum cutting” vía relajación cruzada [28] y su empleo como centelleador de rayos-X para la generación de imágenes [29,30]. En el caso de $\text{Tb}^{3+}:\text{CePO}_4$ se ha conseguido su funcionamiento como sensor de moléculas biológicas, en particular en la detección de vitamina C [31] o como sensor eficiente de oxígeno [32].

La sensibilización con Ce^{3+} dota al material de una intensa banda de absorción que puede ser usada para excitar eficientemente al ion Tb^{3+} . En este capítulo se presenta un estudio de nano-partículas de $\text{Tb}^{3+}:\text{CePO}_4$ en las que el ion Ce^{3+} , catión constitucional, es capaz de transferir la excitación UV al Tb^{3+} . Para analizar los procesos de transferencia de energía se ha investigado el efecto la concentración de iones Tb^{3+} en la luminiscencia. Por último, se ha estudiado el efecto de distintos tratamientos térmicos

durante el proceso de síntesis en la eficiencia luminiscente de las nano-partículas obtenidas.

En esta sección se presentan los resultados espectroscópicos más relevantes obtenidos en las nano-partículas de Tb³⁺:CePO₄ con una morfología tipo “*spindle*”, es decir, elipsoidal o de tipo huso alargado (ver Fig. 5.3). Las nano-partículas estudiadas fueron sintetizadas con concentraciones de terbio variable, [Tb³⁺] = 2, 5, 10 y 15 mol%, mediante la técnica de precipitación homogénea a T = 120°C utilizando un horno convencional, véase sección 5.3.

9.2 Luminiscencia fotoestimulada

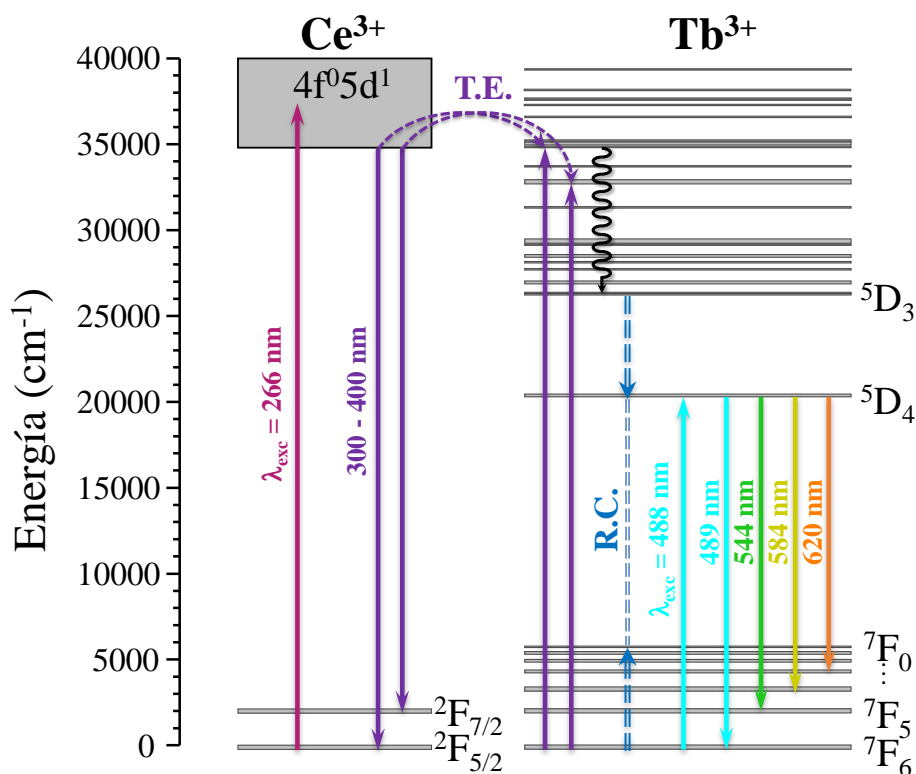


Fig. 9.1 Diagrama parcial de niveles de energía del sistema Ce³⁺-Tb³⁺ mostrando el esquema de excitación utilizado en este trabajo. Se incluyen los principales canales de relajación radiativa observados bajo excitación a 266 nm.

El ion Ce³⁺ presenta una configuración electrónica (Xe) 4f¹, de forma que las posibles transiciones intra-configuracionales 4f → 4f suceden entre los multipletes 2F_{5/2} y 2F_{7/2} en la zona espectral del infrarrojo medio (λ ~ 5 μm). Adicionalmente, presenta una banda de absorción en torno a 250 - 290 nm (~ 40000 - 35000 cm⁻¹) que se asocia a la

transición inter-configuracional $4f^1 \rightarrow 4f^0 5d^1$, la situación se ilustra en la Fig. 9.1. Tal y como se muestra en la figura, el ion Tb^{3+} presenta una peculiar distribución de multipletes existiendo tres zonas bien diferenciadas: un conjunto de niveles de energía muy próximos entre sí (multipletes 7F_j , con $j = 6, 5, \dots, 0$) en el rango infrarrojo, $E \leq 6000 \text{ cm}^{-1}$, separado por un gap energético considerable (mayor de 14000 cm^{-1}) encontramos el multiplete 5D_4 responsable de las emisiones en zona visible y, finalmente, ya en la zona ultravioleta ($E \sim 26500 \text{ cm}^{-1}$), se sitúa el nivel 5D_3 por encima del cual existe un amplio conjunto de multipletes energéticamente muy próximos entre sí.

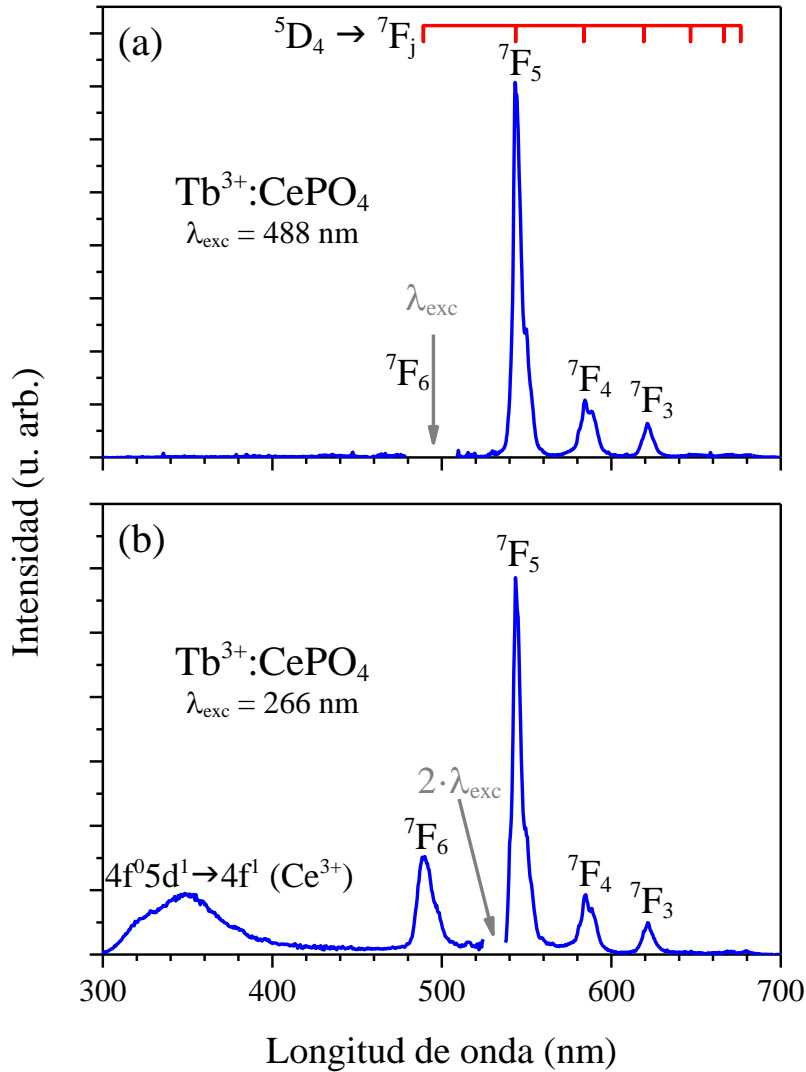


Fig. 9.2 Espectros de emisión de $Tb^{3+}:\text{CePO}_4$ en muestras diluidas (concentración de $[Tb^{3+}] = 2 \text{ mol\%}$), obtenidos mediante distintos esquemas de excitación: (a) excitación selectiva al ion Tb^{3+} , $\lambda_{exc} = 488 \text{ nm}$, y (b) excitación selectiva al ion Ce^{3+} , $\lambda_{exc} = 266 \text{ nm}$.

En la Fig. 9.2(a) se presenta el espectro de emisión del ion Tb³⁺ bajo excitación a $\lambda_{exc} = 488$ nm (absorción $^7F_6 \rightarrow ^5D_4$) en las nano-partículas de Tb³⁺:CePO₄ de menor concentración, [Tb³⁺]= 2 mol%, y tratamiento térmico convencional. Como se puede observar esta excitación da lugar a la aparición tres bandas de emisión asociadas a las conexiones radiativas $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ y $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ centradas respectivamente en torno a $\lambda \sim 545$ nm, $\lambda \sim 585$ nm y $\lambda \sim 620$ nm, es preciso indicar que en este caso la banda de emisión $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ no se observa por ser coincidente con la longitud de onda de excitación.

A diferencia de las transiciones $4f \rightarrow 4f$ que presentan un carácter dipolar eléctrico forzado, las transiciones inter-configuracionales $4f^n \rightarrow 4f^{n-1} 5d^1$ son permitidas y poseen, por tanto, una mayor fuerza de oscilador [33]. En el caso del ion Ce³⁺, dicha banda de absorción puede ser utilizada para excitar eficientemente las emisiones del ion Tb³⁺. En la Fig. 9.2(b) se presenta el espectro de emisión de la muestra Tb³⁺:CePO₄ de menor concentración ahora bajo excitación selectiva al ion Ce³⁺ a $\lambda_{exc} = 266$ nm (absorción $^2F_{5/2} \rightarrow 4f^0 5d^1$).

Como se puede apreciar, la excitación selectiva del ion Ce³⁺ da lugar a dos conjuntos de emisiones bien diferenciados: por un lado, una ancha banda de emisión en la zona UV del espectro, asociada a las relajaciones radiativas $4f^0 5d^1 \rightarrow 4f^1$; y en segundo lugar, a una serie de emisiones en la zona visible que, por comparación con la Fig. 9.2(a), se han identificado con los canales de relajación radiativa del multiplete 5D_4 .

El solapamiento espectral entre el nivel $4f^0 5d^1$ del ion Ce³⁺ y los multipletes más energéticos del ion Tb³⁺, posibilita la existencia de mecanismos de transferencia de energía resonante entre estos dos iones [18,34-37]. El mecanismo comúnmente aceptado es una relajación cruzada por la cual un ion Ce³⁺ excitado al estado $4f^0 5d^1$ se relaja hasta cualquiera de los multipletes asociados a la configuración $4f^1$, transfiriendo esta energía a un ion Tb³⁺ que es excitado desde el nivel fundamental (7F_6) a alguno de los multipletes más energéticos situados en la zona ultravioleta (este mecanismo se muestra en el diagrama de la Fig. 9.1 nombrado como "T.E."). Desde estos niveles la relajación es fundamentalmente no-radiativa hasta alcanzar el nivel 5D_3 . Considerando la separación energética entre este nivel y el multiplete inmediatamente inferior, 5D_4 ($\Delta E \sim 6000$ cm⁻¹), cabría esperar que en el espectro de emisión apareciesen las diversas conexiones radiativas procedentes del nivel 5D_3 , situadas en el rango $\lambda \sim 380 - 480$ nm.

Sin embargo, como se puede apreciar en la Fig. 9.2(b), dichas bandas de emisión no han podido ser detectadas incluso en el caso de la muestra de menor concentración.

La ausencia de las bandas de emisión procedentes del nivel 5D_3 ha sido observada con anterioridad en otras matrices y parece estar causada por la presencia de un mecanismo de transferencia de energía resonante. En particular, se atribuye a la relajación cruzada $^5D_3 \rightarrow ^5D_4 : ^7F_6 \rightarrow ^7F_{0,1}$ (proceso indicado como “R.C.” en la Fig. 9.1) cuya eficiencia parece ser suficientemente elevada como para inhibir la luminiscencia del multiplete 5D_3 incluso a niveles de concentración inferiores al 0,1 mol% [23,28,38-43].

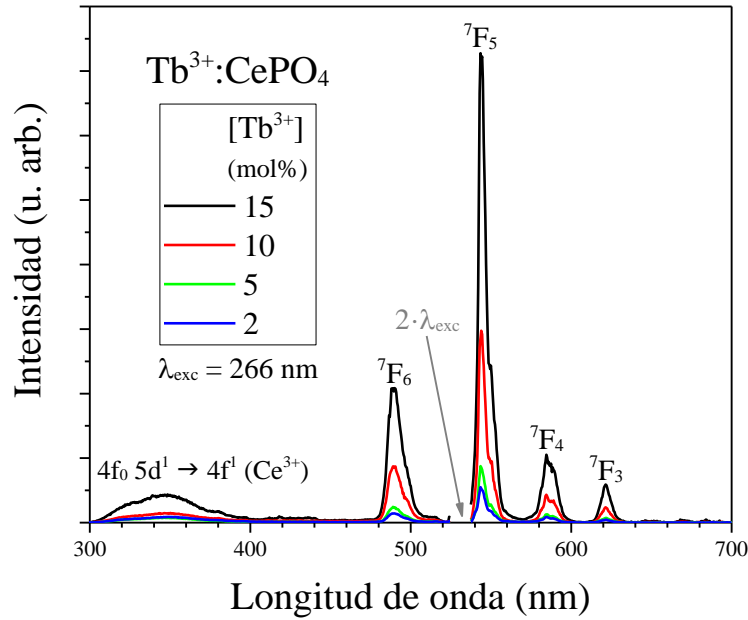


Fig. 9.3 Espectros de emisión de $Tb^{3+}:CePO_4$ para las concentraciones de $[Tb^{3+}] = 2, 5, 10,$ y 15 mol%) bajo excitación pulsada a 266 nm.

En la Fig. 1.1 se muestran los espectros de emisión en función de la concentración de Tb^{3+} bajo excitación selectiva al ion Ce^{3+} . Como se puede apreciar la intensidad de las emisiones $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 6, 5, 4, 3$) aumenta monótonamente al incrementar la concentración de iones aceptores. Este hecho parece estar aparentemente en desacuerdo con resultados previos obtenidos en nano-hilos de $Tb^{3+}:CePO_4$ [44], en este trabajo se observa un decrecimiento de la luminiscencia procedente del multiplete 5D_4 (“quenching” por concentración) en muestras con un nivel de Tb^{3+} igual o superior al 5 mol%.

9.3 Dinámica del multiplete 5D_4

A fin de obtener una información más completa de la eficiencia luminiscente del nivel 5D_4 en estas partículas, se procedió a investigar el efecto de la concentración de Tb^{3+} en la dinámica de este multiplete bajo excitación al ion Ce^{3+} .

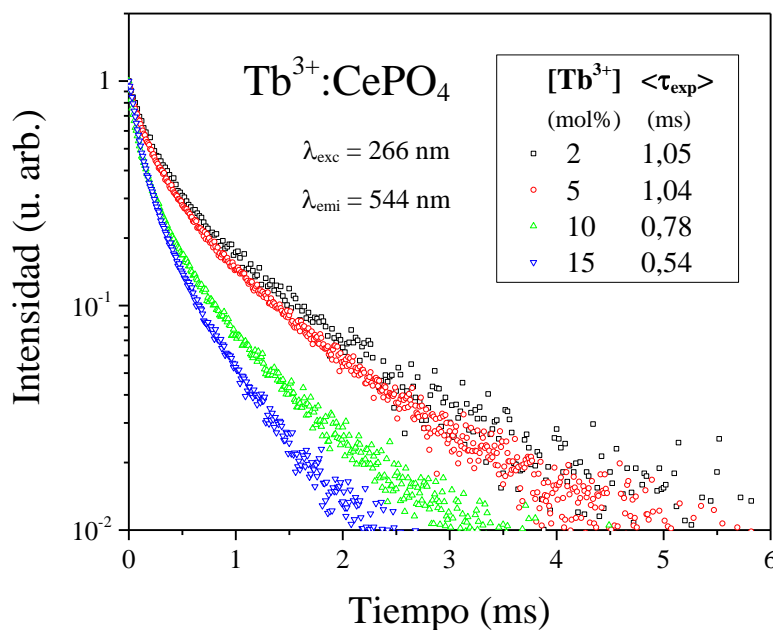


Fig. 9.4 Decaimiento temporal del multiplete 5D_4 en función de la concentración de Tb^{3+} registrados a través del canal radiativo $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ ($\lambda_{emi} = 544 \text{ nm}$) tras la excitación selectiva del ion Ce^{3+} ($\lambda_{exc} = 266 \text{ nm}$).

En la Fig. 9.4 se presentan los decaimientos temporales de la luminiscencia del nivel 5D_4 , registrados a través del canal radiativo $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ ($\lambda_{emi} = 544 \text{ nm}$). En todo el rango de concentraciones explorado, la evolución temporal de la luminiscencia tiene un comportamiento complejo que no puede describirse en términos de una función exponencial simple ni de una doble exponencial. Como ya se mencionó en capítulos anteriores, este tipo de decaimientos no exponenciales se pueden caracterizar mediante un valor de vida media promedio $\langle \tau_{exp} \rangle$ calculado como el tiempo promedio asociado a la distribución temporal de intensidad [45,46]. En la figura se incluyen los valores de vida promedio obtenidos aplicando la Ec. (8.2).

En la Fig. 9.5 se muestran los valores de vida media promedio en función de la concentración de Tb^{3+} . Como se puede ver, el valor promedio de la distribución de

intensidad permanece básicamente constante, $\langle \tau_{exp} \rangle = 1,05 \text{ ms}$, hasta concentraciones del orden de $[\text{Tb}^{3+}] = 5 \text{ mol\%}$. A partir de este valor, el incremento en la concentración de ion activo da lugar a una reducción de la vida media promedio que llega a disminuir hasta un valor cercano a $\langle \tau_{exp} \rangle = 0,54 \text{ ms}$ en el caso de $[\text{Tb}^{3+}] = 15 \text{ mol\%}$.

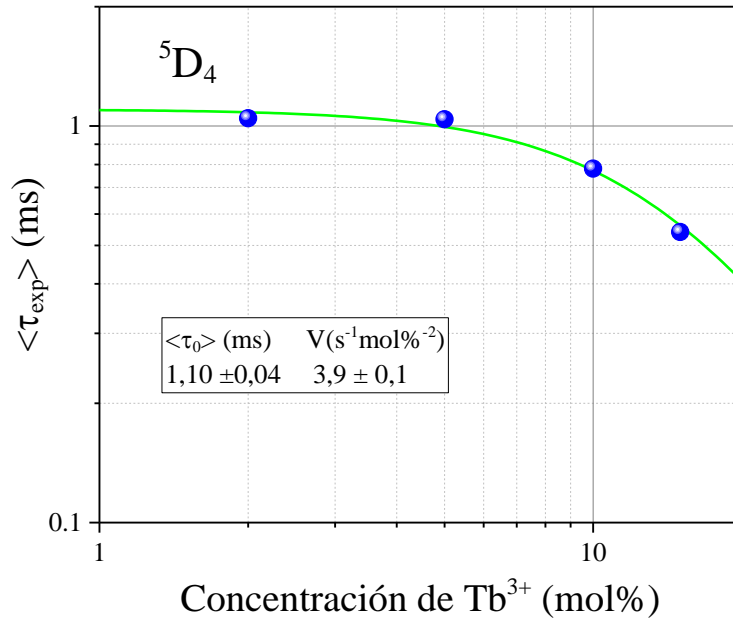


Fig. 9.5 Valores de vida media promedio para el multiplete $^5\text{D}_4$ en función de la concentración de Tb^{3+} determinados como el tiempo promedio asociado a la distribución temporal de intensidad, Ec. (8.2).

La reducción de vida media observada podría estar causada por la aparición de fenómenos de difusión ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6 : ^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{D}_4$) que darían lugar a una migración de la energía hasta alcanzar centros aniquiladores de la luminiscencia. De hecho, la dependencia en concentración de Tb^{3+} puede describirse en términos macroscópicos considerando la existencia de un mecanismo de transferencia de energía con una dependencia cuadrática en la concentración, es decir, operando en el régimen limitado por difusión. Como se muestra en la figura, línea continua, los datos pueden ser ajustados a la expresión Ec. (8.8), del apartado 8.4, considerando un valor promedio de vida media a baja concentración de $\langle \tau_0 \rangle = (1,10 \pm 0,04) \text{ ms}$ y un coeficiente macroscópico de transferencia de energía $V = (3,9 \pm 0,1) \text{ s}^{-1} \cdot \text{mol\%}^{-2}$. Este resultado indica que, en el rango de concentración estudiado, el efecto de “quenching” por concentración es relevante en muestras con niveles de Tb^{3+} del orden del 5 mol%,

estando en buen acuerdo con lo observado previamente en nano-hilos de $Tb^{3+}:CePO_4$ [44].

Finalmente mencionar que si bien la caracterización habitual de procesos de transferencia de energía requiere investigar la dinámica del ion donador en función de la concentración de iones aceptores, el carácter permitido de la transición $4f^0 5d^1 \rightarrow 4f^1$ del ion Ce^{3+} la confiere una elevada probabilidad de transición y, en consecuencia, una vida media muy corta, $\tau < 1 \mu s$ [33,47-49]; inferior al tiempo de respuesta del equipo experimental utilizado en el desarrollo del trabajo presentado en esta memoria.

9.4 Influencia del método de calentamiento durante el proceso de síntesis

A partir de los datos experimentales obtenidos y considerando que a niveles de $[Tb^{3+}] = 5 \text{ mol\%}$ la homogeneidad de las muestras se ve ligeramente reducida, se estableció que el rango óptimo de concentración de iones Tb^{3+} era del 2 mol%. Por tanto, se procedió a modificar ligeramente el proceso de síntesis a fin de investigar la influencia de éste en las propiedades luminiscentes de las nano-partículas. En esta idea, se sustituyó el horno convencional utilizado en la precipitación homogénea por un horno de microondas.

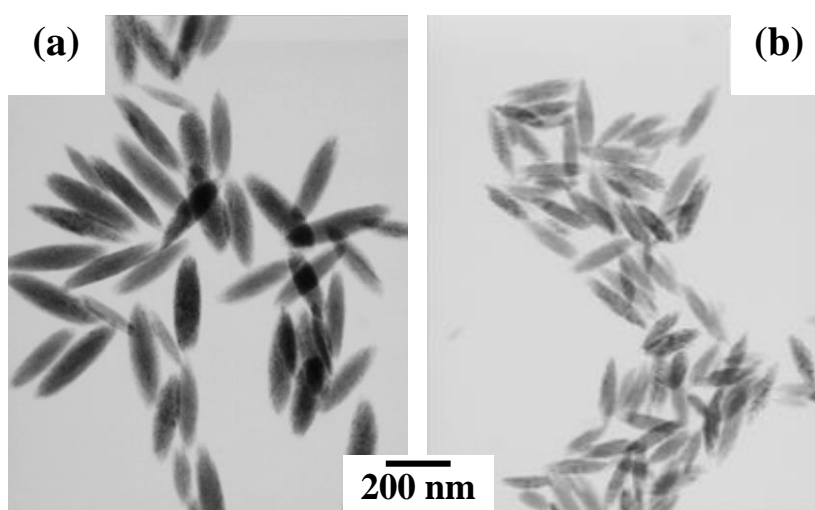


Fig. 9.6 Imágenes TEM de las muestras sintetizadas de $Tb^{3+}:CePO_4$ con $[Tb^{3+}] = 2 \text{ mol\%}$: (a) empleando un horno convencional, y (b) empleando un horno de microondas.

La caracterización morfológica de los nano-fósforos obtenidos por ambos procedimientos se muestra en la Fig. 9.6. Como se puede observar en las imágenes TEM, la morfología es independiente del horno utilizado pero el tamaño es ligeramente menor ($\sim 30\%$) en las muestras sintetizadas utilizando el horno de microondas.

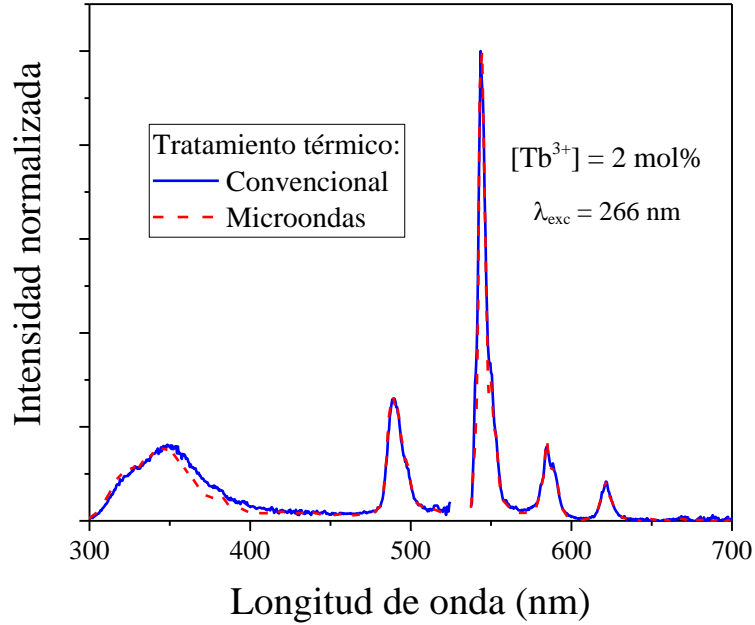


Fig. 9.7 Espectros de emisión de Tb^{3+} : CePO_4 bajo excitación selectiva al ion Ce^{3+} , $\lambda_{exc} = 266\text{ nm}$: muestras sintetizadas por medio del tratamiento térmico convencional (línea continua azul) y por medio del tratamiento térmico con microondas (línea discontinua roja).

En la Fig. 9.7 se comparan los espectros de emisión de las muestras sintetizadas por ambos métodos: tratamiento térmico convencional (línea continua azul) y por medio del tratamiento térmico con microondas (línea discontinua roja). Los espectros de emisión, medidos bajo excitación a $\lambda_{exc} = 266\text{ nm}$, son básicamente coincidentes: las bandas de emisión $4f^0\ 5d^1 \rightarrow 4f^1$ y $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 6, 5, 4, \text{ y } 3$) se sitúan en la misma posición energética y presentan intensidades relativas similares.

El estudio de la dinámica del multiplete 5D_4 en función del tratamiento térmico utilizado se presenta en la Fig. 9.8. Como se puede apreciar a pesar de que en ambos casos el decaimiento temporal de la luminiscencia es no-exponencial, en el caso del tratamiento térmico con microondas el decaimiento es más lento obteniéndose un valor

de vida media ligeramente mayor que el observado en la muestra con tratamiento convencional, $\langle\tau_{exp}\rangle = 1,86\text{ ms}$ y $\langle\tau_{exp}\rangle = 1,05\text{ ms}$ respectivamente.

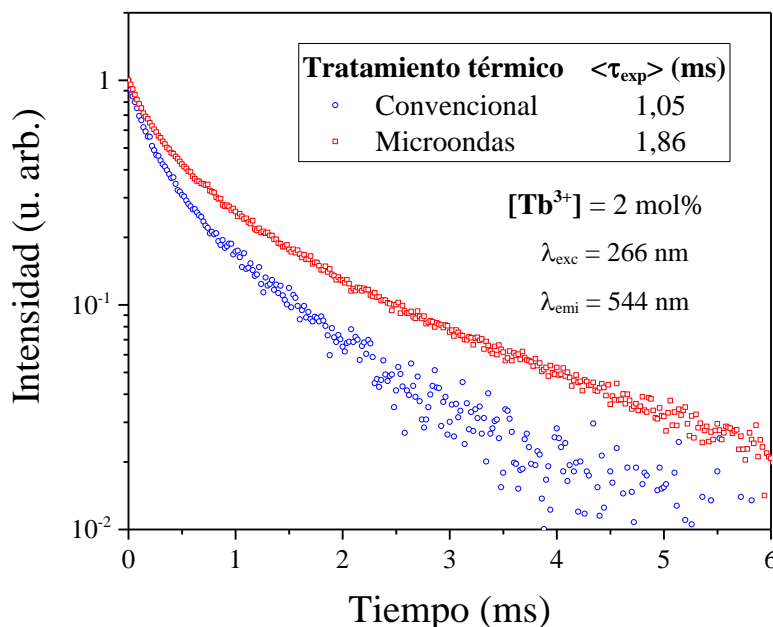


Fig. 9.8 Decaimiento temporal del multiplete 5D_4 en función del tratamiento térmico registrados a través del canal radiativo $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ ($\lambda_{emi} = 544\text{ nm}$) tras la excitación selectiva del ion Ce^{3+} ($\lambda_{exc} = 266\text{ nm}$).

El aumento de vida promedio se traduce en una mejora de la eficiencia cuántica luminiscente efectiva que se ve incrementada en un 77% al sintetizar las nanopartículas con la ayuda del horno de microondas. Este hecho puede estar relacionado con el mejor carácter cristalino observado en este último tipo de muestras, véanse los difractogramas presentados en la Fig. 5.5.

9.5 Resultados y conclusiones

Se han estudiado las propiedades luminiscentes de nano-partículas de $Tb^{3+}:CePO_4$ con concentración de terbio variable ($[Tb^{3+}] = 2, 5, 10, 15\text{ mol\%}$). Los resultados obtenidos indican que es posible utilizar la ancha banda de excitación (transición interconfiguracional $^2F_{5/2} \rightarrow 4f^0 5d^1$) que confiere la presencia de iones Ce^{3+} en la estructura catiónica para excitar de forma eficiente la luminiscencia de los iones Tb^{3+} vía transferencia de energía.

Se ha estudiado la dinámica del multiplete 5D_4 responsable de la emisión verde de los iones Tb^{3+} bajo excitación pulsada a 266 nm, absorción $^2F_{5/2} \rightarrow 4f^0 5d^1$ del ion Ce^{3+} . Los resultados obtenidos indican que la vida media promedio de este multiplete se mantiene básicamente constante hasta niveles de concentración cercanos al $[Tb^{3+}] = 5$ mol%, a partir de este valor la vida media se reduce considerablemente debido a la aparición de procesos aniquiladores de la luminiscencia (“quenching” por concentración).

Adicionalmente, se ha demostrado que el método de calentamiento utilizado en el proceso de síntesis afecta a la vida media y, en consecuencia, a la eficiencia cuántica del nivel emisor (transiciones $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$, $J = 6, 5, 4, 3$). En particular, el uso de un horno microondas parece mejorar la cristalinidad de las nano-partículas incrementando su vida media un 77%. De esta forma, los resultados obtenidos indican que el nano-fósforo emisor verde basado en $Tb^{3+}:CePO_4$ sintetizado mediante el tratamiento térmico de microondas y con una concentración del orden de un 2 mol% presenta unas propiedades luminiscentes óptimas dentro de los procedimientos estudiados.

9.6 Bibliografía

- [1] N. Clavier, R. Podor, N. Dacheux, *Journal of the European Ceramic Society* 31 (2011) 941.
- [2] P.C. de Sousa Filho, O.A. Serra, *The Journal of Physical Chemistry C* 115 (2011) 636.
- [3] F. Meiser, C. Cortez, F. Caruso, *Angewandte Chemie International Edition* 43 (2004) 5954.
- [4] W. Feng, T. Wee Beng, Z. Yong, F. Xianping, W. Minquan, *Nanotechnology* 17 (2006) R1.
- [5] J. Woodward, S.J. Kennel, A. Stuckey, D. Osborne, J. Wall, A.J. Rondinone, R.F. Standaert, S. Mirzadeh, *Bioconjugate Chemistry* 22 (2011) 766.
- [6] A. Oertel, C. Lengler, T. Walther, M. Haase, *Chemistry of Materials* 21 (2009) 3883.
- [7] J.D.B. Bradley, M. Pollnau, *Laser & Photonics Reviews* 5 (2011) 368.
- [8] W. van Schaik, S. Lizzo, W. Smit, G. Blasse, *Journal of The Electrochemical Society* 140 (1993) 216.
- [9] R.P. Rao, D.J. Devine, *Journal of Luminescence* 87–89 (2000) 1260.
- [10] Y.C. Kang, E.J. Kim, D.Y. Lee, H.D. Park, *Journal of Alloys and Compounds* 347 (2002) 266.
- [11] N.O. Nuñez, S.R. Liviano, M. Ocaña, *Journal of Colloid and Interface Science* 349 (2010) 484.
- [12] K. Ohno, T. Abe, *Journal of The Electrochemical Society* 134 (1987) 2072.
- [13] N. Hashimoto, Y. Takada, K. Sato, S. Ibuki, *Journal of Luminescence* 48 (1991) 893.
- [14] I. Wuled Lenggoro, B. Xia, H. Mizushima, K. Okuyama, N. Kijima, *Materials Letters* 50 (2001) 92.
- [15] J.A. Dorman, J.H. Choi, G. Kuzmanich, J.P. Chang, *The Journal of Physical Chemistry C* 116 (2012) 12854.
- [16] S. Lifan, L. Xiao, C. Baojie, P. Edwin Yue Bun, L. Hai, *Journal of Physics D: Applied Physics* 45 (2012) 115301.
- [17] J. Sun, X. Zhang, Z. Xia, H. Du, *Journal of Applied Physics* 111 (2012) 013101.
- [18] F.T. Rabouw, S.A. den Hartog, T. Senden, A. Meijerink, *Nat Commun* 5 (2014).
- [19] B. Moine, G. Bizarri, *Materials Science and Engineering: B* 105 (2003) 2.
- [20] U. Caldiño, A. Speghini, M. Bettinelli, *Journal of Physics: Condensed Matter* 18 (2006) 3499.
- [21] B. Han, H. Liang, Y. Huang, Y. Tao, Q. Su, *The Journal of Physical Chemistry C* 114 (2010) 6770.

-
- [22] H.-Y. Tzeng, B.-M. Cheng, T.-M. Chen, *Journal of Luminescence* 122–123 (2007) 917.
- [23] M. Xie, Y. Tao, Y. Huang, H. Liang, Q. Su, *Inorganic Chemistry* 49 (2010) 11317.
- [24] Q.Y. Zhang, X.Y. Huang, *Progress in Materials Science* 55 (2010) 353.
- [25] Z. Wang, Y. Wang, Y. Li, H. Zhang, *Journal of Materials Research* 26 (2011) 693.
- [26] S. Ye, B. Zhu, J. Chen, J. Luo, J.R. Qiu, *Applied Physics Letters* 92 (2008) 141112.
- [27] Q. Zhang, X. Liu, S. Ye, B. Zhu, Y. Qiao, G. Dong, B. Qian, D. Chen, Q. Zhou, J. Qiu, *IEEE Photonics Technology Letters* 21 (2009) 1169.
- [28] Y. Liu, J. Zhang, C. Zhang, J. Jiang, H. Jiang, *The Journal of Physical Chemistry C* 120 (2016) 2362.
- [29] A. Lempicki, C. Brecher, P. Szupryczynski, H. Lingertat, V.V. Nagarkar, S.V. Tipnis, S.R. Miller, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 488 (2002) 579.
- [30] J. Im Deok, C. Min Kook, L. Sang Min, B. Kong Myeong, J. Phill Gu, L. Chi Hoon, L. Jae Min, Y. Seungman, K. Ho Kyung, K. Seong Sik, K. Jong Soo, *Journal of Micromechanics and Microengineering* 19 (2009) 015014.
- [31] D. Weihua, S. Naoto, Z. Haibo, S. Yoshio, *Nanotechnology* 21 (2010) 365501.
- [32] D. Weihua, W. Xiaojun, R. Xinguang, *Nanotechnology* 21 (2010) 075709.
- [33] M.J. Weber, *Solid State Communications* 12 (1973) 741.
- [34] P. Ghosh, A. Kar, A. Patra, *Nanoscale* 2 (2010) 1196.
- [35] K. Riwotzki, H. Meyssamy, H. Schnablegger, A. Kornowski, M. Haase, *Angewandte Chemie International Edition* 40 (2001) 573.
- [36] J.M.P.J. Verstegen, J.L. Sommerdijk, J.G. Verriet, *Journal of Luminescence* 6 (1973) 425.
- [37] V. Pankratov, A.I. Popov, S.A. Chernov, A. Zharkouskaya, C. Feldmann, *physica status solidi (b)* 247 (2010) 2252.
- [38] Z. Hao, J. Zhang, X. Zhang, S. Lu, X. Wang, *Journal of The Electrochemical Society* 156 (2009) H193.
- [39] P.S. May, K.D. Sommer, *The Journal of Physical Chemistry A* 101 (1997) 9571.
- [40] G. Wakefield, H.A. Keron, P.J. Dobson, J.L. Hutchison, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 60 (1999) 503.
- [41] P.A.M. Berdowski, M.J.J. Lammers, G. Blasse, *The Journal of Chemical Physics* 83 (1985) 476.
- [42] A.J. Silversmith, D.M. Boye, K.S. Brewer, C.E. Gillespie, Y. Lu, D.L. Campbell, *Journal of Luminescence* 121 (2006) 14.
- [43] D. Wang, N. Kodama, *Journal of Solid State Chemistry* 182 (2009) 2219.
- [44] J. Bao, R. Yu, J. Zhang, D. Wang, J. Deng, J. Chen, X. Xing, *Scripta Materialia* 62 (2010) 133.
- [45] D. Hreniak, A. Speghini, M. Bettinelli, W. Strek, *Journal of Luminescence* 119–120 (2006) 219.
-

- [46] M. Inokuti, F. Hirayama, The Journal of Chemical Physics 43 (1965) 1978.
- [47] M.D. Birowosuto, P. Dorenbos, J.T.M. de Haas, C.W.E. van Eijk, K.W. Krämer, H.U. Güdel, Journal of Luminescence 118 (2006) 308.
- [48] U. Caldiño, A. Speghini, M. Bettinelli, Journal of Physics: Condensed Matter 18 (2006) 3499.
- [49] L. Yu, H. Song, Z. Liu, L. Yang, S.L.Z. Zheng, The Journal of Physical Chemistry B 109 (2005) 11450.

10 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}:\text{LaPO}_4$ como fósforo emisor verde

10.1	Introducción.....	186
10.2	Micro-esferas $\text{Er}^{3+}:\text{LaPO}_4$	187
10.2.1	Luminiscencia fotoestimulada.....	187
10.2.2	Eficiencia luminiscente en función del tratamiento térmico	190
10.3	Micro-esferas $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}:\text{LaPO}_4$	193
10.3.1	Caracterización espectroscópica en régimen continuo	194
10.3.2	Análisis dinámico: excitación pulsada	199
10.3.3	Caracterización de la transferencia de energía.....	202
10.4	Resultados y conclusiones.....	207
10.5	Bibliografía	209

10.1 Introducción

El ion Er^{3+} ha sido ampliamente estudiado en las últimas décadas fundamentalmente por sus propiedades luminiscentes [1-10]. En particular, debido a que presenta una intensa emisión en torno a $1,5 \mu\text{m}$, transición ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, coincidente con la tercera ventana de transparencia de las fibras ópticas [11,12] y que, además, ofrece la posibilidad de ser excitada en la zona del infrarrojo cercano a través de las bandas de absorción ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ o ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ ($\lambda_{\text{exc}} \approx 800 \text{ nm}$ y $\lambda_{\text{exc}} \approx 980 \text{ nm}$, respectivamente) siendo por tanto accesible con láseres de semiconductor. La situación se ilustra en el diagrama parcial de niveles de energía mostrado en la Fig. 10.1.

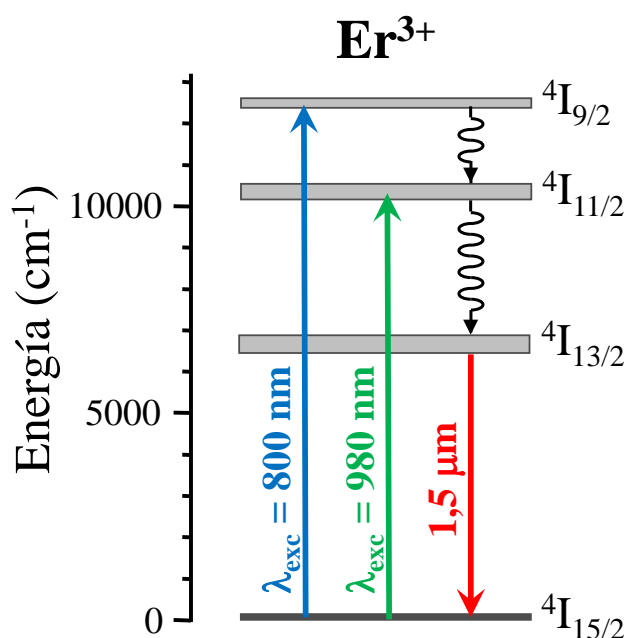


Fig. 10.1 Diagrama parcial de niveles de energía del ion Er^{3+} indicando las bandas de absorción en el infrarrojo cercano que dan lugar a una excitación eficiente de la emisión a $1,5 \mu\text{m}$.

En relación a la producción de nano-estructuras, se está realizando un esfuerzo considerable con el fin de sintetizar partículas de fosfatos dopadas con Er^{3+} que presenten características luminiscentes optimizadas; es decir, altos valores de vida media y consecuentemente altas eficiencias cuánticas [13-20]. Los datos reportados en la literatura para la vida media de la emisión a $1,5 \mu\text{m}$ en micro- y nano-estructuras basadas en fosfatos varían dentro de un amplio rango de valores que oscilan desde los $60 \mu\text{s}$ [14] a $3,7 \text{ ms}$ [19]. Esta elevada dispersión podría deberse a efectos de concentración, tamaño de partícula y/o efectos asociados a la técnica de síntesis

empleada que afectan a las propiedades del material, tales como la cristalinidad o la incorporación de impurezas extrínsecas [13-20].

Por otro lado, los materiales micro- y nano-estructurados basados en el co-dopaje $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ están siendo ampliamente estudiados como sondas luminiscentes en aplicaciones que demandan una conversión energética infrarrojo - infrarrojo o infrarrojo - visible, NIR-NIR y NIR-VIS respectivamente, tales como la formación de imagen biomédica y la amplificación óptica [20-28]. En este capítulo se presentan y caracterizan las propiedades luminiscentes de micro-esferas de LaPO_4 con estructura de tipo monacita.

10.2 Micro-esferas $\text{Er}^{3+}:\text{LaPO}_4$

En esta sección se muestra el estudio espectroscópico llevado a cabo en micro-esferas de LaPO_4 dopadas con un 2 mol% de Er^{3+} sometidas a procesos de calcinación a distintas temperaturas. Como se verá a continuación dichos tratamientos térmicos permiten mejorar la cristalinidad y minimizar la presencia de impurezas extrínsecas mejorando de este modo las propiedades luminiscentes del material.

10.2.1 Luminiscencia fotoestimulada

En la Fig. 10.2 se comparan los espectros de emisión en el rango infrarrojo cercano (NIR) obtenidos en micro-esferas de $\text{Er}^{3+}:\text{LaPO}_4$ sin tratar ($T = 0^\circ\text{C}$) con los medidos en muestras sometidas a distintos tratamientos de calcinación ($T = 600, 800, 900$ y 950°C). En todos los casos la excitación se realizó en el rango NIR empleando un láser de Ti:Zafiro ($\lambda_{exc} \approx 800\text{ nm}$), transición $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ (véase Fig. 10.1). Como se puede observar, el espectro consiste básicamente en una única banda de emisión que se extiende desde $1,45\text{ }\mu\text{m}$ a $1,65\text{ }\mu\text{m}$ y que se identifica con la transición $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$. En este punto es preciso mencionar que ésta fue la única banda de emisión detectada independientemente de que la excitación involucrara multipletes de mayor energía, $^4\text{F}_{7/2}$ (accesible utilizando la línea $\lambda_{exc} = 488\text{ nm}$ del láser de Ar^+ multilínea), o de menor energía, $^4\text{I}_{11/2}$ (láser de diodo operando a $\lambda_{exc} \approx 980\text{ nm}$). Dichos resultados están en perfecto acuerdo con los reportados por otros investigadores [16] y confirman que el $\text{Er}^{3+}:\text{LaPO}_4$ es un excelente material emisor en la tercera ventana, pudiendo ser

eficientemente excitado a través de sus distintas bandas de absorción. Así, independientemente de la banda seleccionada, el decaimiento del nivel excitado es básicamente no-radiativo hasta alcanzar el nivel $^4I_{13/2}$ desde el cual sucede la emisión en torno a $\lambda \approx 1,5 \mu m$, hecho que ha sido de elevada relevancia en el desarrollo de láseres y amplificadores ópticos basados en fosfatos [11,12].

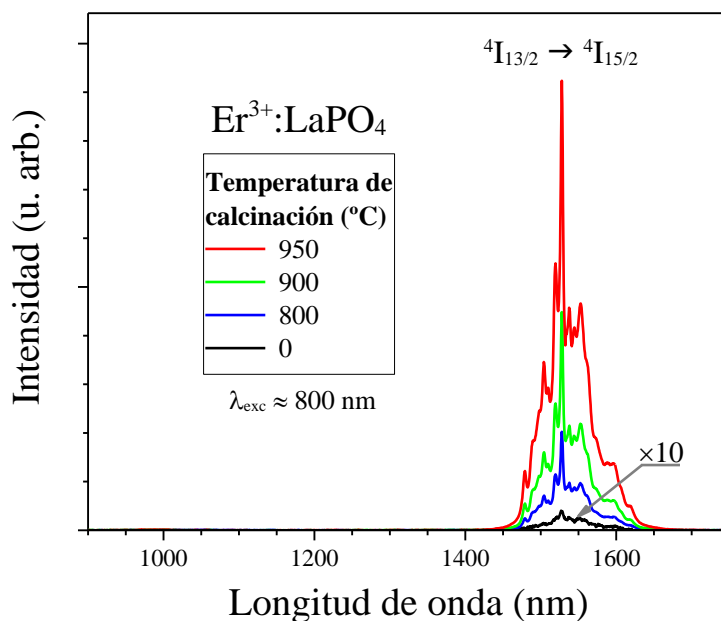


Fig. 10.2 Espectro de emisión, bajo excitación a 800 nm, asociado a la transición $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ medido en micro-esferas de $Er^{3+}:LaPO_4$ sometidas a distintas temperaturas de calcinación.

Como se puede apreciar, la intensidad luminiscente es fuertemente dependiente de la temperatura utilizada en el proceso de calcinación. De este modo, si bien el material sin tratar ($T = 0 \text{ } ^\circ C$) exhibe una intensidad de luminiscencia relativamente baja, ésta se incrementa sustancialmente a medida que aumenta la temperatura del proceso de calcinación.

En colaboración con el grupo dirigido por el Prof. Manuel Ocaña y con objeto de obtener una información más detallada, se midieron los espectros de difracción policristal (XRD) y el espectro de absorción infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) en función de la temperatura de calcinación. Los resultados obtenidos se muestran en la Fig. 10.3, en todos los casos los difractogramas (Fig. 10.3(a)) revelaron que las micro-esferas eran compatibles con la estructura monoclinica del $LaPO_4$ [Archivo JCPDS 1-83-651], observándose una clara reducción en la anchura de los

distintos picos de difracción al aumentar la temperatura de calcinación. Esta reducción se ha asociado con un incremento en la cristalinidad provocado por la temperatura del tratamiento.

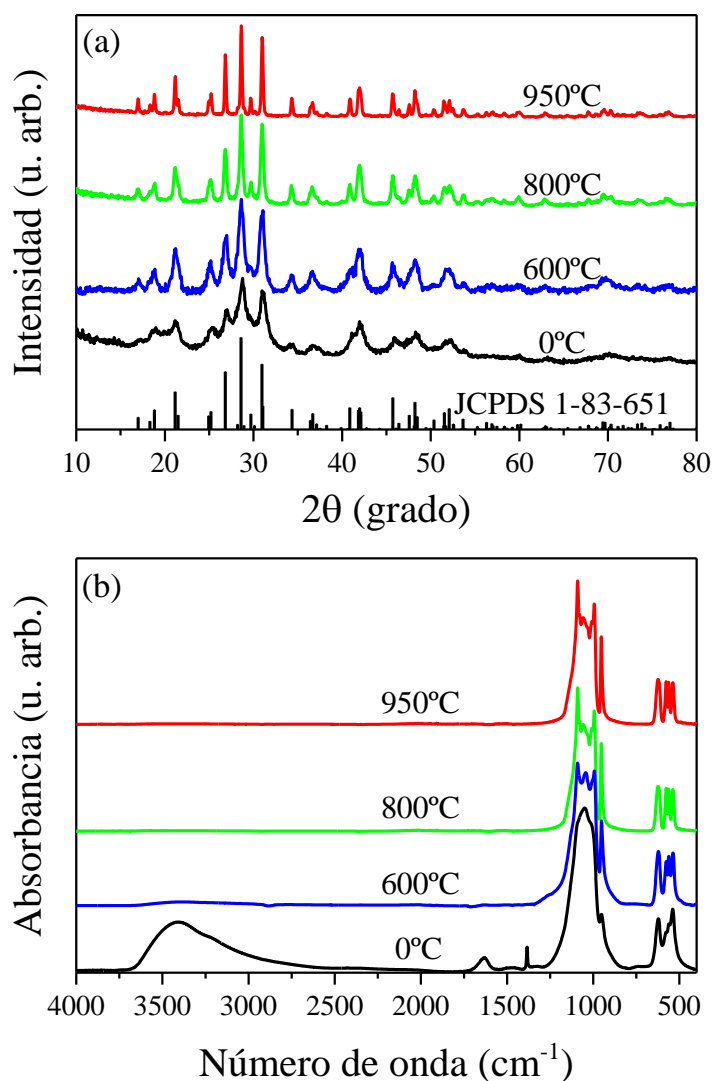


Fig. 10.3 Patrones de difracción de rayos-X (a) y espectros FTIR (b) de las muestras de $\text{Er}^{3+}:\text{LaPO}_4$ sin tratamiento térmico ($T = 0^\circ\text{C}$) y después de calcinar a diferentes temperaturas.

Por su parte, los espectros FTIR, Fig. 10.3(b), mostraron la presencia de dos bandas de absorción situadas alrededor de 1630 y 3390 cm^{-1} que se asocian con la presencia de iones hidroxilo [29], los cuales se sabe que son eficientes aniquiladores de la emisión a $\lambda \approx 1,5 \mu\text{m}$ del ion Er^{3+} [16-18,30-34]. Como se puede ver en la figura mientras que dichas bandas son especialmente claras en la muestra sin tratar, su intensidad se ve

fuertemente atenuada al incrementar la temperatura de calcinación, siendo inapreciables en muestras tratadas a temperaturas superiores a 800 °C.

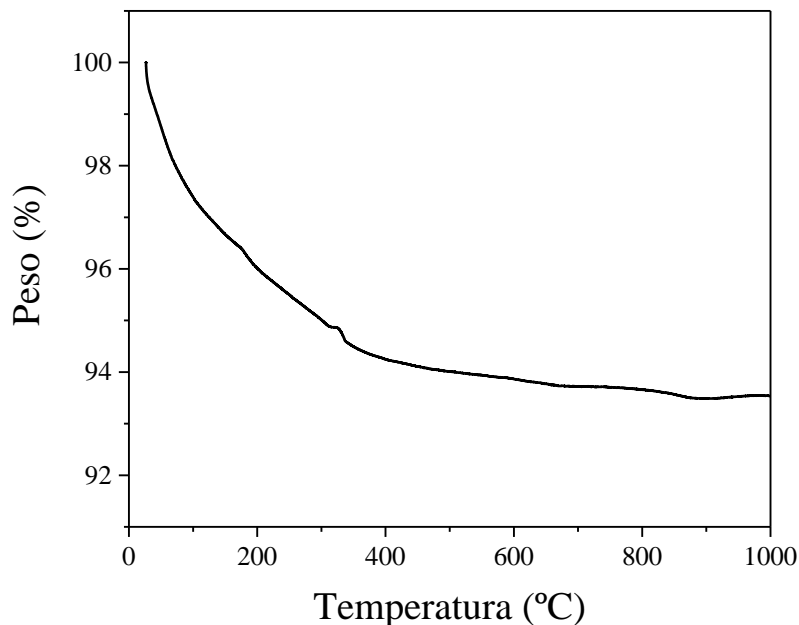


Fig. 10.4 Curva TGA obtenida para las micro-esferas de Er:LaPO₄.

Para profundizar en el efecto del proceso de calcinación se procedió a realizar un análisis termogravimétrico (TGA) para registrar la pérdida de impurezas volátiles en función de la temperatura. En la Fig. 10.4 se recoge la curva TGA apreciándose una pérdida de peso del 6% cuando las micro-esferas se calcinan en el rango 25 - 800°C, que puede ser correlacionada con la desaparición de las bandas asociadas al grupo hidroxilo en el espectro FTIR de las muestras calcinadas. Efectos similares se han observado en otras nano-partículas basadas en LaPO₄ (dopadas con Nd³⁺) donde se ha demostrado que la calcinación y la supresión de impurezas están íntimamente relacionadas con el aumento en la eficiencia luminiscente [35].

10.2.2 Eficiencia luminiscente en función del tratamiento térmico

Con el fin de explorar cuantitativamente las variaciones en la eficiencia cuántica luminiscente provocadas por la temperatura de calcinación, se investigó la dependencia del decaimiento temporal luminiscente correspondiente a la transición $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ en función de la temperatura utilizada. En este caso, como fuente de

excitación se utilizó un láser de diodo, modulado en el tiempo, operando a $\lambda_{exc} \approx 800 \text{ nm}$; los resultados obtenidos se presentan en la Fig. 10.5.

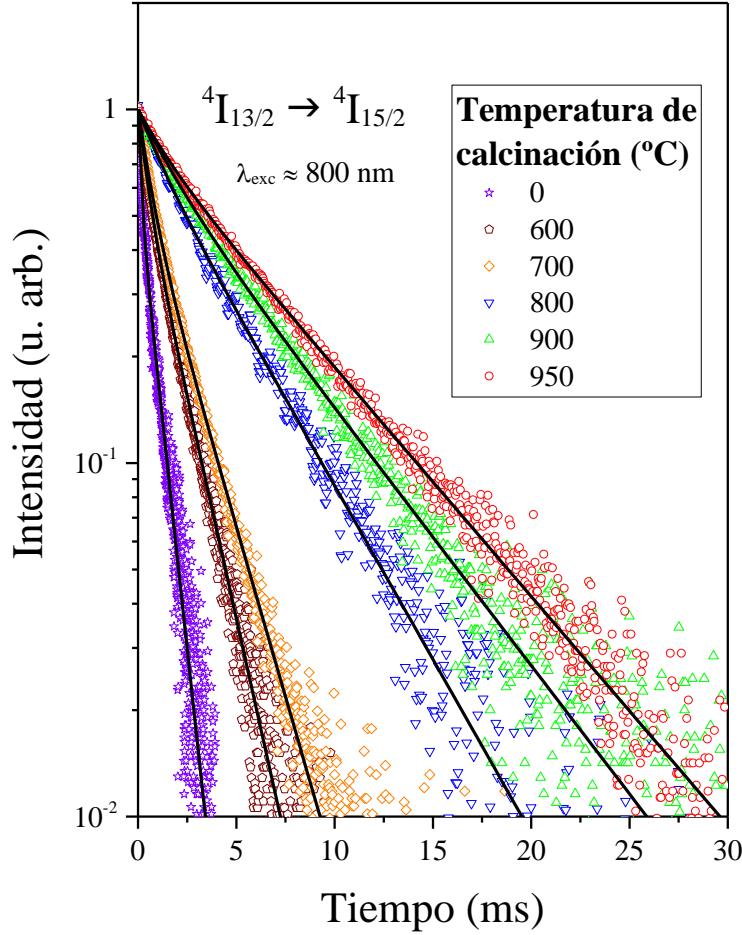


Fig. 10.5 Decaimiento temporal de la luminiscencia del multiplete $^4I_{13/2}$ de las microesferas de $Er^{3+}:LaPO_4$ con distintos tratamientos térmicos.

Como puede apreciarse, la dinámica del multiplete $^4I_{13/2}$ es fuertemente dependiente del tratamiento realizado, obteniéndose decaimientos luminiscentes tanto más lentos cuanto mayor es la temperatura de calcinación. Por otro lado, independientemente de la temperatura utilizada en el tratamiento, los decaimientos temporales de la luminiscencia presentan dos constantes de tiempo y pueden ser descritos en términos de una función bi-exponencial, como se ha observado en otros materiales micro- y nano-estructurados [7,36-42].

El ajuste de los datos experimentales a una función de tipo bi-exponencial, Ec. (8.1), se ha incluido en la figura mediante líneas continuas. Los parámetros correspondientes se resumen en la Tabla 10-1 junto con el valor de vida media promedio, Ec. (8.2).

Como se puede ver, el peso relativo de las componentes rápida y lenta varía también con la temperatura de calcinación. Mientras que la componente rápida representa casi un 40% de la emisión, su intensidad se reduce a medida que aumenta la temperatura de calcinación y la componente larga se convierte en dominante, alcanzando un 80% de la emisión para las muestras calcinadas a 950 °C. En términos de vida promedio, las nano-esferas no tratadas presentan un valor relativamente corto, $\langle \tau_{exp} \rangle = 0,76 \text{ ms}$, que se incrementa monótonamente con la calcinación, llegando a un valor de $\langle \tau_{exp} \rangle = 6,47 \text{ ms}$ cuando la calcinación se realiza a 950 °C.

Tabla 10-1 Parámetros del ajuste bi-exponencial del decaimiento temporal del multiplete $^4I_{13/2}$ en micro-esferas de $\text{Er}^{3+}:\text{LaPO}_4$ para distintas temperaturas de calcinación. Se incluyen el valor de vida media promedio, Ec. (8.2), y de la eficiencia cuántica efectiva, Ec (8.3).

Temperatura de calcinación (°C)	A_c	$\tau_c \text{ (ms)}$	A_l	$\tau_l \text{ (ms)}$	$\langle \tau_{exp} \rangle \text{ (ms)}$	$\eta_{ef} \text{ (%)}$
0	0,42	0,16	0,58	0,85	0,76	11
600	0,35	0,49	0,65	1,74	1,57	23
700	0,40	0,67	0,60	2,26	2,00	30
800	0,17	1,24	0,83	4,42	4,25	63
900	0,24	1,91	0,76	5,98	5,60	84
950	0,17	1,53	0,83	6,70	6,47	96

Considerando el valor de vida media radiativa reportado para el multiplete $^4I_{13/2}$ en $\text{Er}^{3+}:\text{LaPO}_4$, $\tau_{rad} \approx 6,71 \text{ ms}$ [19], y teniendo en cuenta los valores de vida media promedio obtenidos, se procedió a asignar un valor de eficiencia cuántica efectiva ($\eta_{ef} = \langle \tau_{exp} \rangle / \tau_{rad}$) a las muestras calcinadas. Dichas eficiencias se recogen en la última columna de la Tabla 10-1 y su dependencia con la temperatura de calcinación se muestra en la Fig. 10.6.

Se puede observar que el material sin tratar tiene una modesta eficiencia cuántica efectiva ($\eta_{ef} \approx 11\%$) que aumenta monótonamente con la temperatura de calcinación, alcanzando valores sustancialmente más altos e incluso próximos al límite teórico del 100% cuando la temperatura del proceso es superior a 900 °C. Este hecho es un claro

indicativo de que para temperaturas iguales o superiores a ésta el material presenta unas propiedades luminiscentes optimizadas, al menos en cuanto a la emisión a $1.5\ \mu\text{m}$ se refiere.

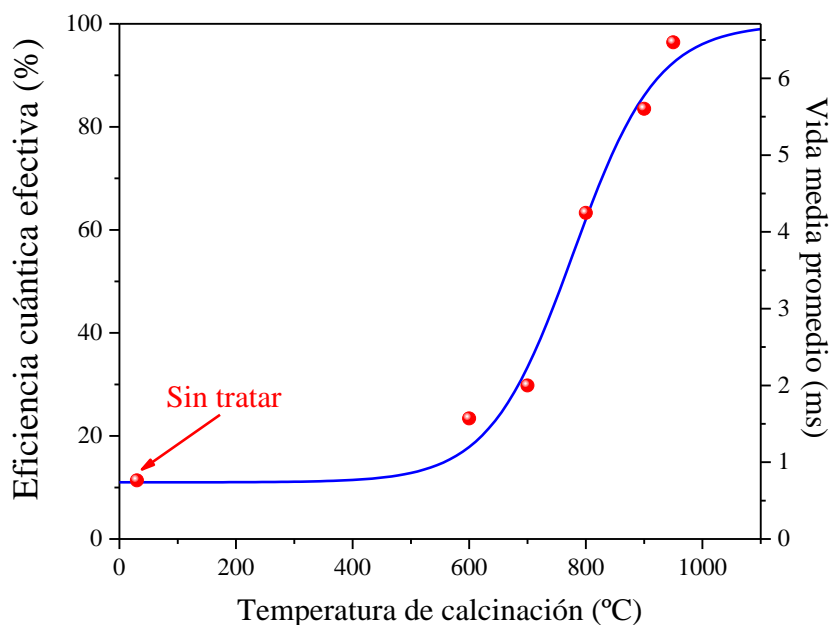


Fig. 10.6 Eficiencia cuántica luminiscente efectiva (círculos) determinada por medio de la Ec. (8.3) en función de la temperatura de calcinación. La línea se ha incluido para guiar al ojo.

10.3 Micro-esferas $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}:\text{LaPO}_4$.

En el apartado anterior se ha demostrado que un tratamiento de calcinación adecuado puede mejorar considerablemente el rendimiento cuántico luminiscente de micro-esferas de $\text{Er}^{3+}:\text{LaPO}_4$ en el rango infrarrojo cercano (NIR), debido fundamentalmente a la eliminación de los radicales hidroxilo y a la mejora de la cristalinidad. En esta sección se aborda el efecto que dichos tratamientos térmicos provocan en las propiedades luminiscentes del sistema co-dopado $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}:\text{LaPO}_4$.

Adicionalmente se ha estudiado el efecto de la concentración de $[\text{Yb}^{3+}]$ en los procesos de transferencia de energía entre los iones dopantes, desde un punto de vista macroscópico, en el sistema optimizado por medio del tratamiento térmico.

10.3.1 Caracterización espectroscópica en régimen continuo

Históricamente el co-dopaje $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ha sido ampliamente usado debido a la ancha e intensa banda de absorción de los iones Yb^{3+} en la región espectral del infrarrojo cercano ($880 \text{ nm} \leq \lambda \leq 1050 \text{ nm}$), así como a la posibilidad que ofrece de excitar eficientemente las emisiones del ion Er^{3+} vía mecanismos de transferencia de energía $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ [23,43-47]. En la Fig. 10.7 se presenta un diagrama parcial de niveles de energía mostrando las principales emisiones que tienen lugar en el sistema co-dopado $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ y los diferentes procesos de transferencia de energía entre estos iones.

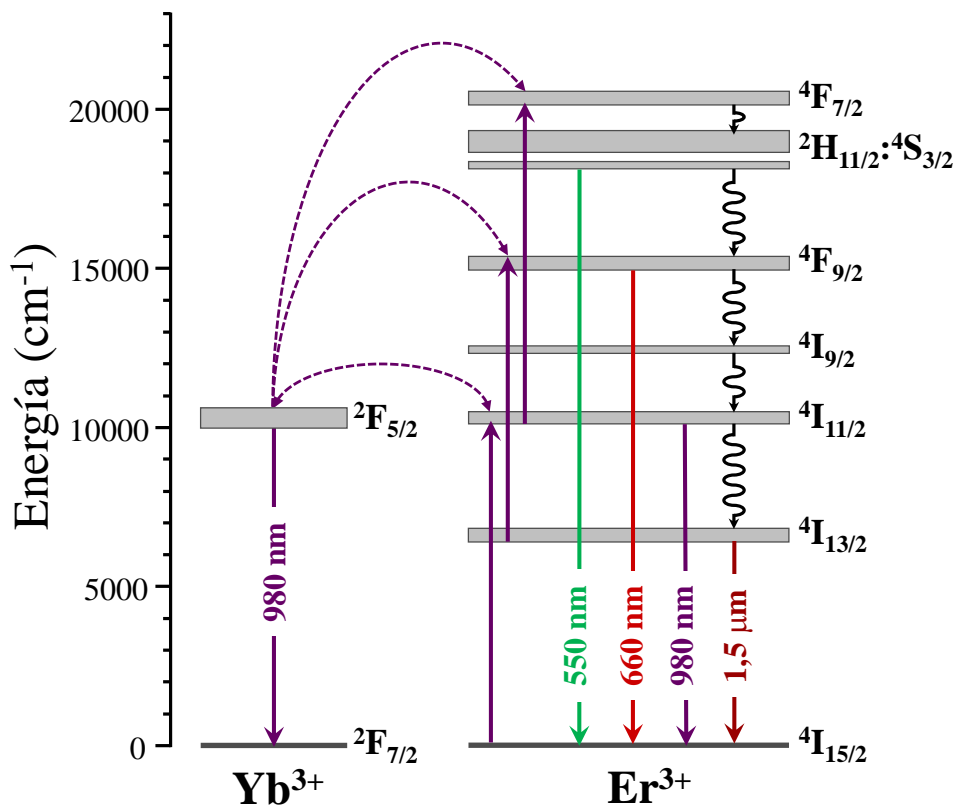


Fig. 10.7 Diagrama parcial de niveles de energía del sistema $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ mostrando las principales transiciones ópticas. Se incluyen los mecanismos de transferencia de energía que tienen lugar entre ambos iones.

La excitación a 980 nm puebla directamente el multiplete $^2\text{F}_{5/2}$ del ion Yb^{3+} desde el que sucede una primera transferencia de energía que da lugar a la excitación de los iones Er^{3+} al nivel $^4\text{I}_{11/2}$ mediante el proceso $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ (Yb^{3+}): $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ (Er^{3+}). Los multipletes $^2\text{F}_{5/2}$ (Yb^{3+}) y $^4\text{I}_{11/2}$ (Er^{3+}) son energéticamente resonantes de manera que el proceso de transferencia inverso, $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (Er^{3+}): $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$ (Yb^{3+}), habitualmente denominado “back-transfer”, es también viable [48,49]. El nivel $^2\text{F}_{5/2}$ (Yb^{3+}) decae

principalmente de forma radiativa al estado fundamental, $^2\text{F}_{7/2}$, mientras que la desexcitación del multiplete resonante en el ion Er^{3+} , $^4\text{I}_{11/2}$, es prácticamente no-radiativa al estado inmediatamente inferior, multiplete $^4\text{I}_{13/2}$, tal y como se ha mostrado en el apartado anterior. Por último, este nivel decae al estado fundamental (transición $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) dando lugar una emisión en el rango IR en torno a $\lambda \sim 1,5 \mu\text{m}$.

Adicionalmente, existen procesos de conversión de energía infrarrojo-visible, habitualmente denominados como mecanismos de “up-conversion” [50], que producen la excitación de los niveles superiores y cuyas relajaciones dan lugar a las emisiones características verde ($^2\text{H}_{11/2}; ^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $\lambda \sim 550 \text{ nm}$) y roja ($^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $\lambda \sim 660 \text{ nm}$) del ion Er^{3+} . Los niveles asociados a la emisión verde, $^2\text{H}_{11/2}$ y $^4\text{S}_{3/2}$ (acoplados térmicamente a temperatura ambiente) se pueblan a partir del decaimiento no-radiativo desde el multiplete $^4\text{F}_{7/2}$ (Er^{3+}), el cual se puebla vía la relajación cruzada $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ (Yb^{3+}) : $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{F}_{7/2}$ (Er^{3+}). Por su parte, el multiplete emisor rojo ($^4\text{F}_{9/2}$), recibe población mediante el decaimiento no-radiativo desde el nivel $^4\text{S}_{3/2}$ así como a través de un proceso de “up-conversion” no resonante que involucra al primer estado excitado del ion Er^{3+} : $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ (Yb^{3+}) : $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$ (Er^{3+}).

En la Fig. 10.8 se presentan los espectros de emisión de las micro-esferas co-dopadas de $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}:\text{LaPO}_4$ sometidas a diversos tratamientos térmicos, bajo excitación al ion Yb^{3+} ($\lambda_{exc} \approx 980 \text{ nm}$ por medio de un láser de Ti:Zafiro). Las concentraciones de dopantes $[\text{Er}^{3+}] = 2 \text{ mol}\%$ y $[\text{Yb}^{3+}] = 10 \text{ mol}\%$ se seleccionaron por ser estos valores los habituales de acuerdo con la literatura adecuados para una eficiente conversión del NIR al visible entre los iones Yb^{3+} y Er^{3+} [24,51,52]. Dichos niveles de concentración se han mantenido inicialmente fijos con el fin de estudiar el efecto de los tratamientos de calcinación.

Los espectros muestran las principales emisiones correspondientes al ion Er^{3+} descritas anteriormente (la emisión en torno a 980 nm, básicamente procedente del ion Yb^{3+} , no se muestra debido a que se encuentra solapada con el láser de excitación). Se puede apreciar que la intensidad de todas las bandas observadas se incrementa globalmente con la temperatura de calcinación. De hecho, las bandas de emisión son difícilmente observables para muestras sin tratamiento térmico (medidas no incluidas en la figura), muy débiles para la calcinación a 700 °C y aumentan considerablemente tras la calcinación a 900 °C y 1100 °C.

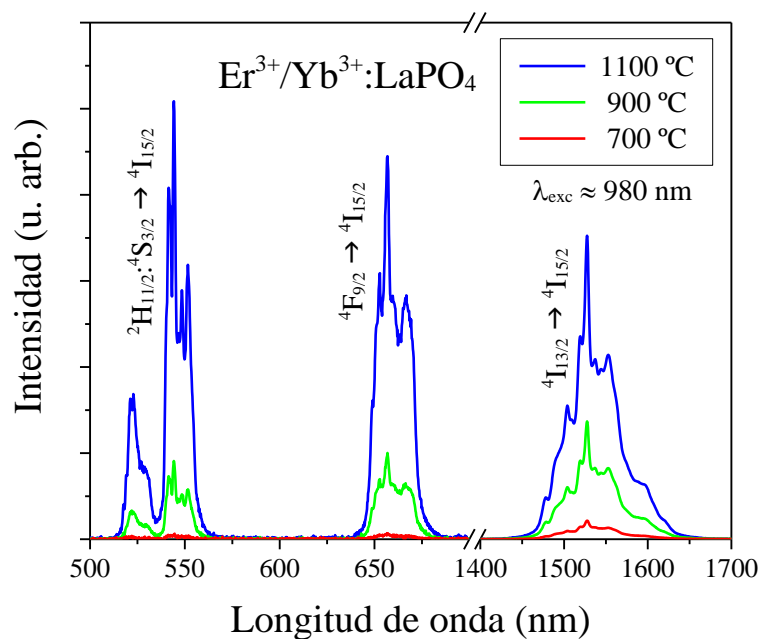


Fig. 10.8 Espectros de emisión en el rango visible ("up-conversion") e infrarrojo cercano obtenidos en micro-esferas de $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}:\text{LaPO}_4$ sometidas a tratamientos térmicos a distintas temperaturas.

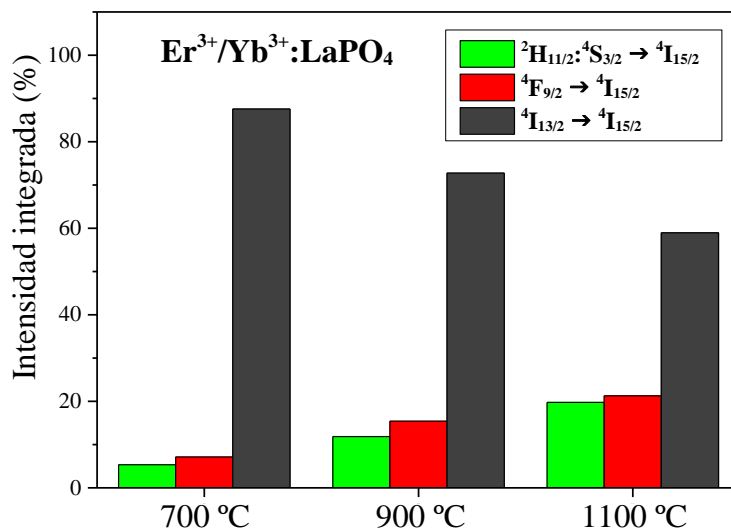


Fig. 10.9 Fracción de las emisiones verde ($^2\text{H}_{11/2}; ^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$), roja ($^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$), e infrarroja ($^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) respecto de la emisión total de $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}:\text{LaPO}_4$ para distintos tratamientos térmicos.

El efecto de la calcinación en la luminiscencia del ion Er^{3+} se puede apreciar más claramente cuando se compara la intensidad relativa de las emisiones infrarroja y las emisiones visibles. En la Fig. 10.9 se representan los valores de las integrales de las

distintas bandas de emisión, expresadas como un porcentaje de la emisión, en función de la temperatura de calcinación. Se observa claramente el incremento relativo de las emisiones visibles respecto de la infrarroja al aumentar la temperatura del tratamiento. Este aumento relativo, unido al aumento absoluto observado en la Fig. 10.8, sugiere una mejora de la eficiencia luminiscente, relacionada posiblemente con una reducción de los procesos multi-fonónicos asociada a la eliminación de las impurezas extrínsecas y al aumento de la cristalinidad al elevar la temperatura de calcinación, como se ha mencionado en el apartado 10.2.

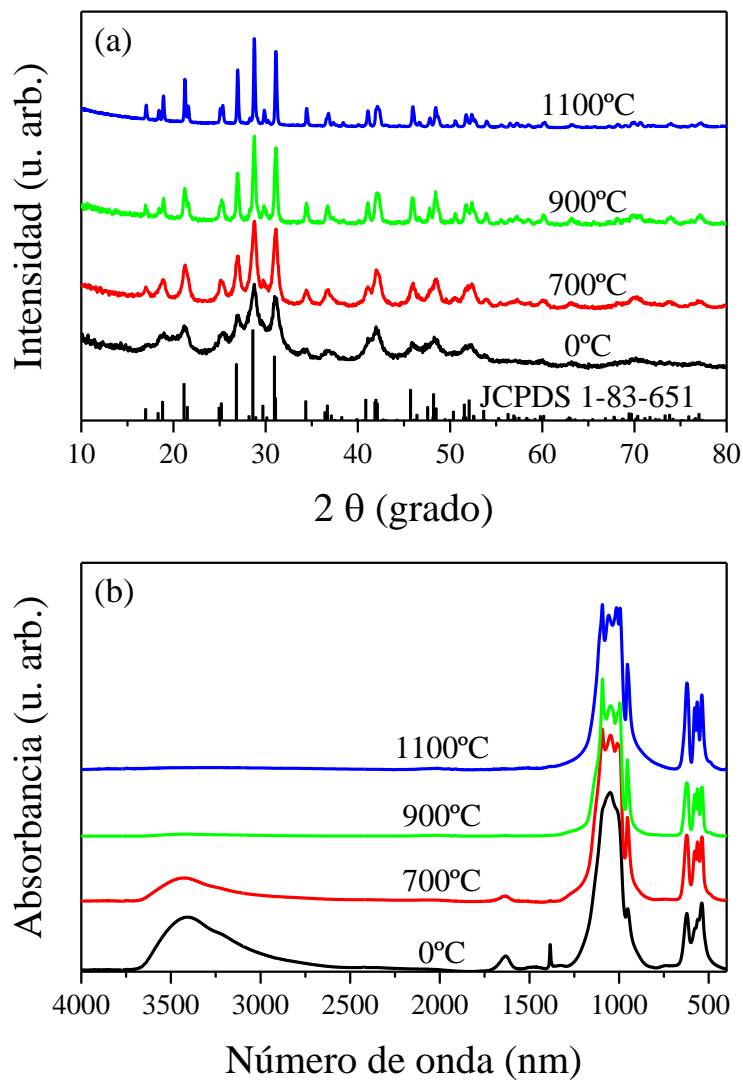


Fig. 10.10 Patrones de difracción de rayos-X (a) y espectros FTIR (b) de las muestras de $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}:\text{LaPO}_4$ sin tratamiento térmico ($T = 0^\circ\text{C}$) y después de calcinar a diferentes temperaturas.

En la Fig. 10.10 se muestran los espectros de difracción policristal (XRD) y los espectros de absorción infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) obtenidos en colaboración con el grupo dirigido por el Prof. Manuel Ocaña; en ambos casos se obtienen resultados similares a los mostrados para el material simplemente dopado (Fig. 10.3). En particular, los difractogramas (Fig. 10.10(a)) mostraron que el co-dopaje con Yb^{3+} no induce modificaciones apreciables en la estructura respecto a las muestras simplemente dopadas, correspondiendo en todos los casos a la fase monoclinica del LaPO_4 . Adicionalmente, se aprecia el incremento de la cristalinidad, producido por el aumento de la temperatura de calcinación, asociada a la reducción de la anchura de los distintos picos al aumentar la temperatura de los tratamientos térmicos. De forma similar a lo expuesto en el caso del $\text{Er}^{3+}:\text{LaPO}_4$, el espectro FTIR (Fig. 10.10(b)) de la muestra sin calcinar reveló la presencia de dos bandas de absorción relacionadas con la presencia de grupos hidroxilo, dichas bandas reducen su intensidad en la muestra calcinada a 700°C y resultan inapreciables a temperaturas superiores de calcinación (véase la Fig. 10.10(b)).

Finalmente y para terminar con la caracterización en régimen continuo, en la Fig. 10.11 se muestra la dependencia de las bandas de emisión con la potencia de excitación para la muestra calcinada a mayor temperatura $T = 1100^\circ\text{C}$. En este tipo de representaciones el valor de la pendiente está relacionado con el número de fotones que han de ser absorbidos para producir un fotón emitido, siendo de elevado interés en el estudio de mecanismos de transferencia de energía y/o procesos de absorción de estado excitado [22,53,54]. Como se puede apreciar en la figura, la intensidad de la emisión a $1,5\ \mu\text{m}$ del ion Er^{3+} (transición $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) presenta una dependencia lineal, lo que indica que la población del nivel emisor $^4\text{I}_{13/2}$ se produce mayoritariamente a través de la primera transferencia de energía desde el Yb^{3+} al nivel $^4\text{I}_{11/2}$ del Er^{3+} , seguido de la relajación multifonónica correspondiente. En relación a las emisiones roja y verde (transiciones $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ y $^2\text{H}_{11/2}; ^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, respectivamente) se observa la dependencia cuadrática característica de un proceso de excitación a dos fotones, en perfecto acuerdo con los mecanismos de “up-conversion” descritos anteriormente y mostrados esquemáticamente en la Fig. 10.7.

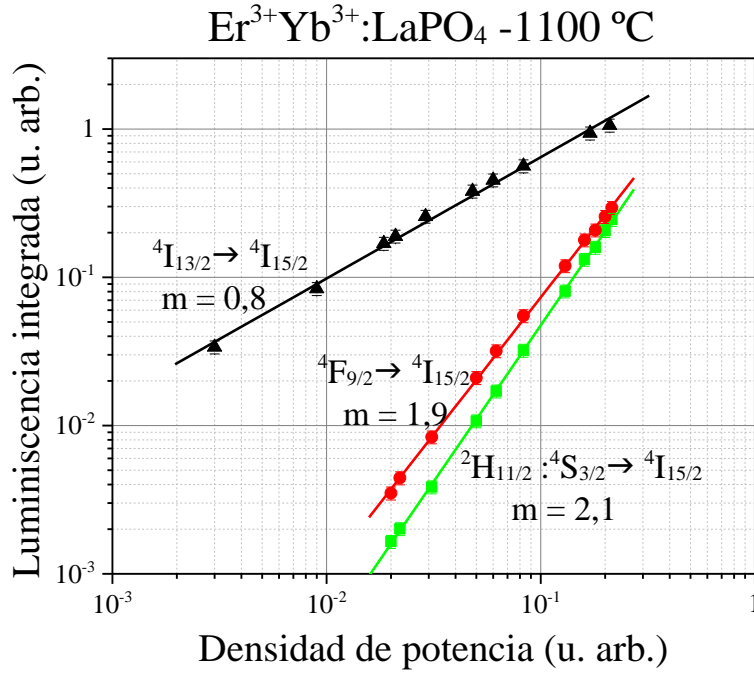


Fig. 10.11 Dependencia en potencia de las emisiones observadas en las micro-esferas de $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}:\text{LaPO}_4$ con tratamiento térmico a $T = 1100\text{ }^\circ\text{C}$, bajo excitación a $\lambda_{exc} = 980\text{ nm}$.

10.3.2 Análisis dinámico: excitación pulsada

Con el fin de explorar más a fondo el efecto de la calcinación en las propiedades espectroscópicas de las micro-esferas de $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}:\text{LaPO}_4$, se investigó la dinámica de los diferentes estados excitados a través del análisis del decaimiento temporal de la luminiscencia procedente de estos. Este estudio se llevó a cabo bajo excitación pulsada a $\lambda_{exc} = 532\text{ nm}$ (segundo armónico del láser de Nd:YAG).

Los decaimientos luminiscentes correspondientes a la transición $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, medidos a $\lambda = 1528\text{ nm}$ en muestras sometidas a distintos tratamientos de calcinación, se presentan en la Fig. 10.12. Al igual que en el caso de las muestras dopadas únicamente con Er^{3+} , el incremento en la temperatura de calcinación da lugar a un aumento en el tiempo de decaimiento. En todos los casos, los decaimientos temporales exhiben un comportamiento complejo que no se puede describir por medio de una función exponencial simple. A efectos comparativos en la Tabla 10-2 se presentan los valores de vida media promedio determinados por medio de la Ec. (8.2). Para el material no sometido a tratamiento térmico ($T = 0^\circ\text{C}$) el valor de vida promedio obtenido $\langle\tau_{exp}\rangle = 0,18\text{ ms}$ es mucho menor que la vida media radiativa reportada ($\tau_{rad} = 6,71\text{ ms}$ [19]),

indicando una baja eficiencia cuántica luminiscente, $\eta_{ef} = \langle \tau_{exp} \rangle / \tau_{rad} \approx 2,7 \%$. Sin embargo, se observa una recuperación del valor de vida media promedio al aumentar la temperatura de calcinación, registrándose un valor de $\langle \tau_{exp} \rangle = 6,7 \text{ ms}$ para la muestra calcinada a 1100°C y, por tanto, una eficiencia cuántica próxima al 100%.

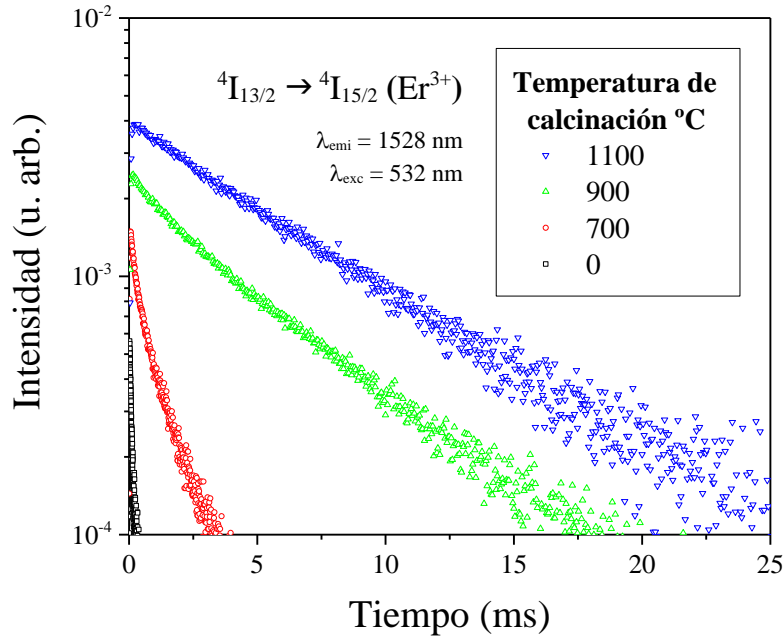


Fig. 10.12 Decaimiento temporal de la luminiscencia del multiplete $^4I_{13/2}$ (Er^{3+}), $\lambda_{emi} = 1528 \text{ nm}$, en micro-esferas de $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}:\text{LaPO}_4$ con distintos tratamientos térmicos.

El decaimiento temporal a $\lambda_{emi} = 980 \text{ nm}$ permite obtener información sobre la dinámica que presentan los multipletes energéticamente resonantes $^2F_{5/2}$ (Yb^{3+}) y $^4I_{11/2}$ (Er^{3+}). En la Fig. 10.13 se muestra el decaimiento temporal de la luminiscencia procedente de estos estados excitados, medida bajo excitación pulsada al ion Er^{3+} ($\lambda_{exc} = 532 \text{ nm}$, absorción $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$). Como se puede ver, los decaimientos se vuelven progresivamente más largos a medida que aumenta la temperatura del tratamiento. Los valores de vida media promedio aparecen recogidos en la Tabla 10-2. Nuevamente, el material sin tratamiento térmico presenta el menor valor de vida, $\langle \tau_{exp} \rangle = 20 \mu\text{s}$, incrementándose éste de forma progresiva hasta alcanzar un valor cercano a $\langle \tau_{exp} \rangle = 41 \mu\text{s}$, para la muestra calcinada a 1100°C .

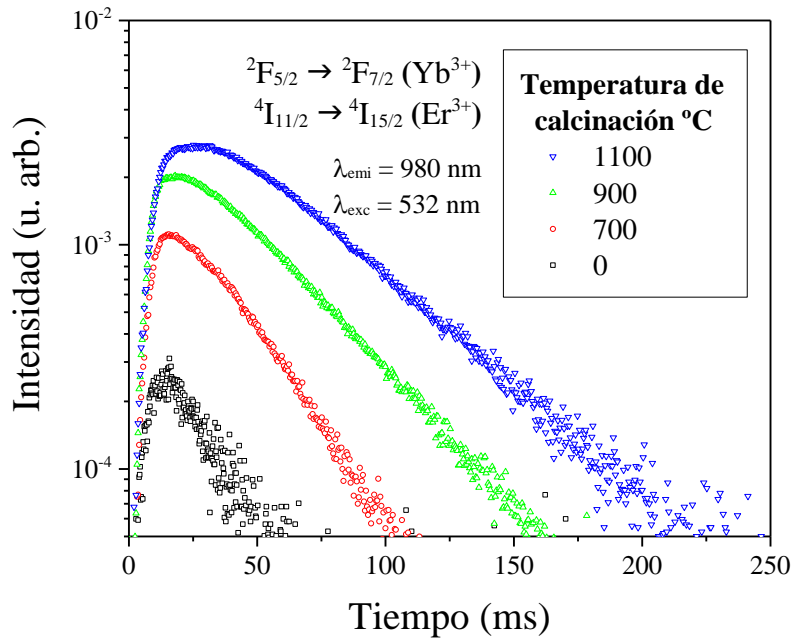


Fig. 10.13 Decaimiento temporal de la luminiscencia procedente de los niveles energéticamente resonantes, $^2\text{F}_{5/2}$ (Yb^{3+}) y $^4\text{I}_{11/2}$ (Er^{3+}), en función de la temperatura de calcinación.

Finalmente, mencionar que los decaimientos luminiscentes correspondientes a las transiciones en el rango visible (emisiones verde, $^2\text{H}_{11/2}: ^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, y roja, $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) son muy rápidos, siendo sus valores de vida menores que la respuesta temporal del sistema experimental en este rango espectral ($\tau < 2 \mu\text{s}$). Este decaimiento rápido es consistente con la alta energía de fonón del LaPO_4 ($\hbar\omega \approx 1100 \text{ cm}^{-1}$ [55]), lo que da lugar a unas elevadas probabilidades de transición no-radiativa para estos multipletes del ion Er^{3+} .

Tabla 10-2 Valores de vida media promedio de los multipletes en el rango infrarrojo cercano medidos para las muestras co-dopadas con $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ y calcinadas a diferentes temperaturas.

Tratamiento térmico ($^{\circ}\text{C}$)	$\lambda_{\text{emi}} = 980 \text{ nm}$ $\langle\tau_{\text{exp}}\rangle (\mu\text{s})$	$\lambda_{\text{emi}} = 1,5 \mu\text{m}$ $\langle\tau_{\text{exp}}\rangle (\text{ms})$
0	20	0,18
700	23	1,4
900	36	5,7
1100	41	6,7

10.3.3 Caracterización de la transferencia de energía

Una vez optimizado el proceso de calcinación y establecida la temperatura óptima del tratamiento térmico en $T = 1100^{\circ}\text{C}$, se procedió a caracterizar la influencia de la concentración de iones donores en los procesos de transferencia de energía entre los iones Yb^{3+} y Er^{3+} .

En la Fig. 10.14 se presentan los espectros luminiscentes del ion Er^{3+} en las micro-esferas co-dopadas con concentraciones de Yb^{3+} variable ($[\text{Yb}^{3+}] = 0,5, 2, 5$ y 10 mol\%) y Er^{3+} fija ($[\text{Er}^{3+}] = 2 \text{ mol\%}$), bajo excitación al Yb^{3+} ($\lambda_{\text{exc}} \approx 980 \text{ nm}$ por medio de un láser de diodo). Como se puede apreciar, las emisiones en el rango visible (${}^2\text{H}_{11/2}; {}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ y ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$) aumentan fuertemente con la concentración de Yb^{3+} , siendo apenas perceptibles en el caso de la muestra más diluida.

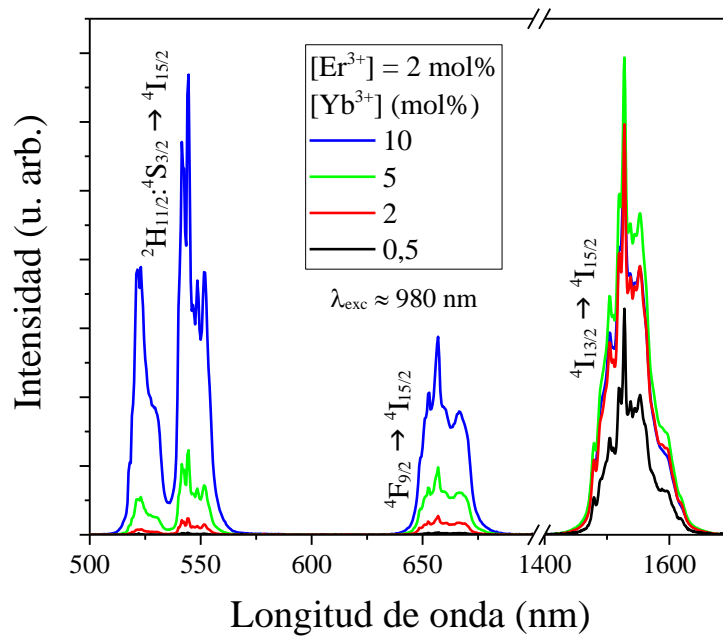


Fig. 10.14 Espectros de emisión de $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}:\text{LaPO}_4$ en función de la concentración de $[\text{Yb}^{3+}]$.

En cuanto a la intensidad de la emisión en el rango infrarrojo (transición ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$), ésta aumenta paulatinamente hasta que la concentración de Yb^{3+} alcanza el 5 mol%, detectándose una leve reducción en el caso de las micro-esferas con mayor concentración ($[\text{Yb}^{3+}] = 10 \text{ mol\%}$).

En la Fig. 10.15 se recoge la intensidad (obtenida a partir de la integral de las distintas bandas) en función de la concentración de $[\text{Yb}^{3+}]$. Como se puede observar, las emisiones en el rango IR aumentan ligeramente con la concentración de iones donores hasta que ésta alcanza un valor cercano al 2 mol% y permanecen aproximadamente constantes para concentraciones superiores. Contrariamente, las emisiones visibles (“up-conversion”) aumentan monótonamente con la concentración de iones donores.

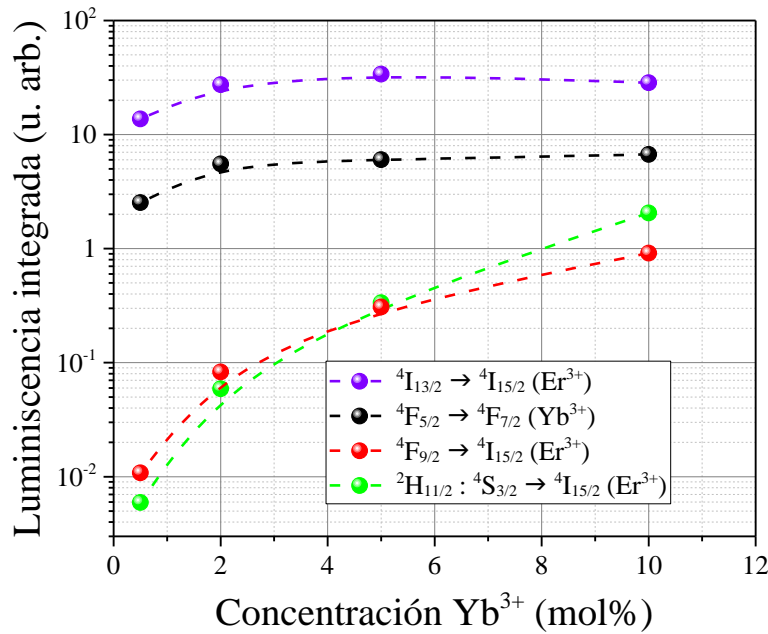


Fig. 10.15 Integral de las bandas de emisión en función de la concentración de $[\text{Yb}^{3+}]$. Las líneas discontinuas se han incluido para guiar al ojo.

Adicionalmente, cabe mencionar que la emisión visible dominante a baja concentración de Yb^{3+} es la correspondiente a la transición ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (emisión roja), mientras que para las concentraciones más elevadas domina la emisión asociada a la transición ${}^2\text{H}_{11/2} : {}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (emisión verde). Este resultado podría ser consistente con una saturación del nivel ${}^4\text{I}_{11/2}$ debido a que a partir de la concentración del 5 mol% de Yb^{3+} su canal de relajación más eficiente podría ser la transferencia de energía ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$ (Yb^{3+}) : ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{7/2}$ (Er^{3+}) (mecanismo asociado a la excitación de los multipletes ${}^2\text{H}_{11/2} : {}^4\text{S}_{3/2}$ tras el decaimiento no-radiativo desde el nivel ${}^4\text{F}_{7/2}$). De esta forma, la población que alcanzaría al multiplete ${}^4\text{I}_{13/2}$ (que se puebla por medio de la relajación multifonónica desde el nivel ${}^4\text{I}_{11/2}$) se vería reducida debido al vaciado del multiplete ${}^4\text{I}_{11/2}$ por el canal de relajación mencionado, explicando la reducción observada en la emisión relacionada con la transición ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ para la mayor concentración de

Yb^{3+} . Esto a su vez implicaría la disminución del aporte de población al multiplete $^4\text{F}_{9/2}$ debido al canal asociado al proceso de transferencia de energía $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ (Yb^{3+}) : $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$ (Er^{3+}).

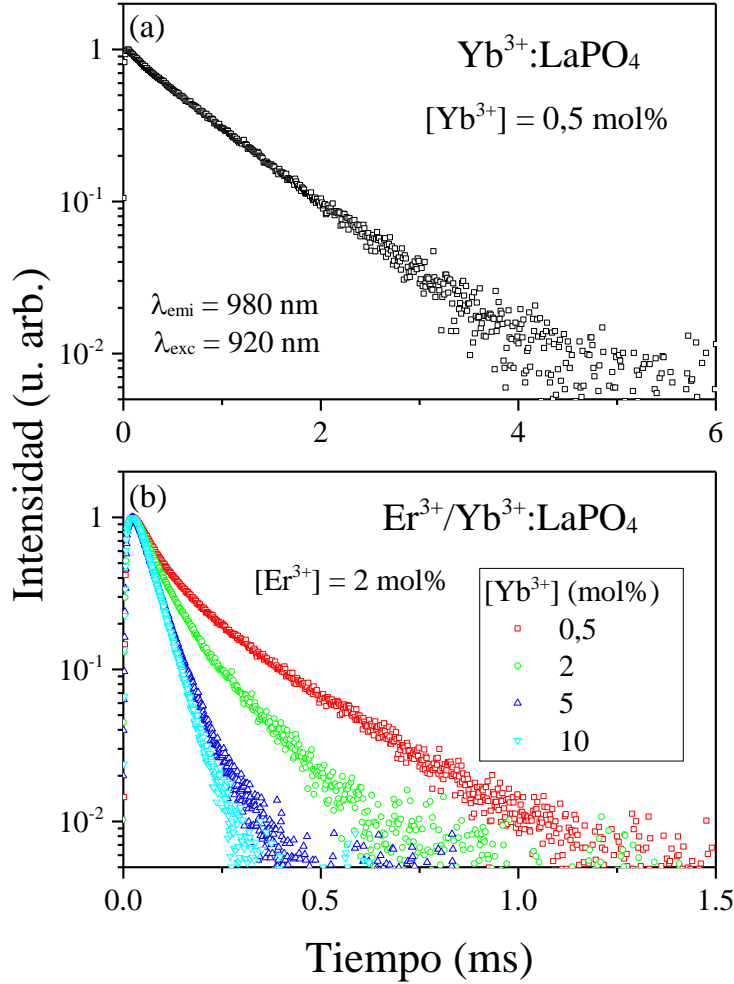


Fig. 10.16 Decaimiento temporal de la emisión a 980 nm tras excitación a $\lambda_{\text{exc}} = 920 \text{ nm}$: (a) en una muestra simplemente dopada con Yb^{3+} , (b) en muestras co-dopadas con Er^{3+} e Yb^{3+} para distintas concentraciones de $[\text{Yb}^{3+}]$.

Para analizar en mayor profundidad los procesos de transferencia de energía $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ se procedió a estudiar el decaimiento temporal de los multipletes resonantes en función de la concentración de Yb^{3+} , tras la excitación pulsada a $\lambda_{\text{exc}} = 920 \text{ nm}$ por medio de un oscilador paramétrico óptico (OPO). A efectos comparativos, el estudio incluyó el análisis del decaimiento luminiscente en una muestra simplemente dopada con Yb^{3+} , los resultados se muestran en la Fig. 10.16. La evolución temporal de la

luminiscencia a 980 nm en las micro-esferas co-dopadas presenta un comportamiento complejo, observándose decaimientos no-exponenciales claramente dependientes de la concentración de iones donores. Así, mientras que en la muestra simplemente dopada (Fig. 10.16(a)) la vida media promedio es relativamente larga, $\langle \tau_{exp} \rangle = 0,87 \text{ ms}$, en el sistema co-dopado (Fig. 10.16(b)) los decaimientos son más rápidos y se observa una fuerte reducción de la vida media promedio con la concentración de Yb^{3+} ; llegando al valor de $\langle \tau_{exp} \rangle = 0,047 \text{ ms}$ para la mayor concentración. Los valores de vida media promedio determinados por medio de la Ec. (8.2) se recogen en la Tabla 10-3.

Tabla 10-3 Valores de vida media promedio de la emisión a $\lambda_{emi} = 980 \text{ nm}$ para las muestras simplemente dopada con Yb^{3+} , y co-dopadas con Er^{3+}/Yb^{3+} con distintas concentraciones de $[Yb^{3+}]$.

$[Er^{3+}]$	$[Yb^{3+}]$	$\lambda_{emi} = 980 \text{ nm}$ $\langle \tau_{exp} \rangle \text{ (ms)}$
0	0,5	0,87
2	0,5	0,19
2	2	0,11
2	5	0,059
2	10	0,047

La fuerte reducción en la vida media promedio observada en el sistema co-dopado no puede explicarse atendiendo únicamente a los procesos de transferencia de energía entre los iones Yb^{3+} y Er^{3+} mostrados en la figura Fig. 10.7. Resultados similares han sido previamente observados en nano-partículas de YF_3 sensibilizadas con Yb^{3+} [56] y han sido explicados considerando la presencia procesos de migración o difusión entre los iones Yb^{3+} que finalizarían con una transferencia a un centro aniquilador de la luminiscencia.

Desde un punto de vista macroscópico la transferencia de energía, incluyendo procesos de difusión, se puede describir considerando que la probabilidad de transferencia de energía (W_{TE}) es suma de dos términos: el primero de ellos, $K_1 N_{Er}$, da cuenta de la transferencia de energía desde el ion donador (Yb^{3+}) al ion aceptor (Er^{3+}) y el segundo, $K_2 N_{Yb}$, cuantifica los procesos de difusión de la energía entre iones donores; es decir:

$$W_{TE} = K_1 N_{Er} + K_2 N_{Yb} \quad (10.1)$$

donde N_{Er} y N_{Yb} son las concentraciones de iones Er^{3+} e Yb^{3+} respectivamente, K_1 y K_2 representan los parámetros macroscópicos asociados cada uno de los procesos de interacción ion-ion considerados. Por su parte, la probabilidad de transferencia de energía en cada una de las muestras bajo estudio puede determinarse de forma experimental a partir de los valores de vida media promedio (véase apartado 8.4) mediante la expresión:

$$W_{TE} = \frac{1}{\langle \tau_{exp} \rangle} - \frac{1}{\langle \tau_0 \rangle} \quad (10.2)$$

donde $\langle \tau_0 \rangle$ es la vida media en ausencia de procesos de transferencia de energía y procesos de migración. Es decir, la obtenida en una muestra de baja concentración de Yb^{3+} y en ausencia de iones Er^{3+} . Como buena estimación de $\langle \tau_0 \rangle$ se ha considerado el valor de vida promedio determinado en las micro-esferas simplemente dopadas con un 0,5 mol% de Yb^{3+} , $\langle \tau_0 \rangle = 0,87 \text{ ms}$. Por tanto, combinando las expresiones (10.1) y (10.2) y considerando que $\langle \tau_0 \rangle = 0,87 \text{ ms}$, la dependencia con la concentración de la vida media promedio debería poder describirse por medio de la ecuación:

$$\langle \tau_{exp} \rangle = \frac{1}{\frac{1}{\langle \tau_0 \rangle} + K_1 N_{Er} + K_2 N_{Yb}} \quad (10.3)$$

En la Fig. 10.17 se representan los valores obtenidos de vida media de los multipletes resonantes en función de la concentración de Yb^{3+} en el sistema co-dopado y su ajuste a la ecuación anterior. Dicho ajuste se realizó por el método de mínimos cuadrados teniendo en cuenta que tanto el valor de $\langle \tau_0 \rangle$ como la concentración N_{Er} y N_{Yb} son conocidas. En este punto es preciso mencionar que además de mostrar el mejor ajuste (línea continua) de los datos experimentales se incluye la zona de confianza (líneas discontinuas) del ajuste realizado.

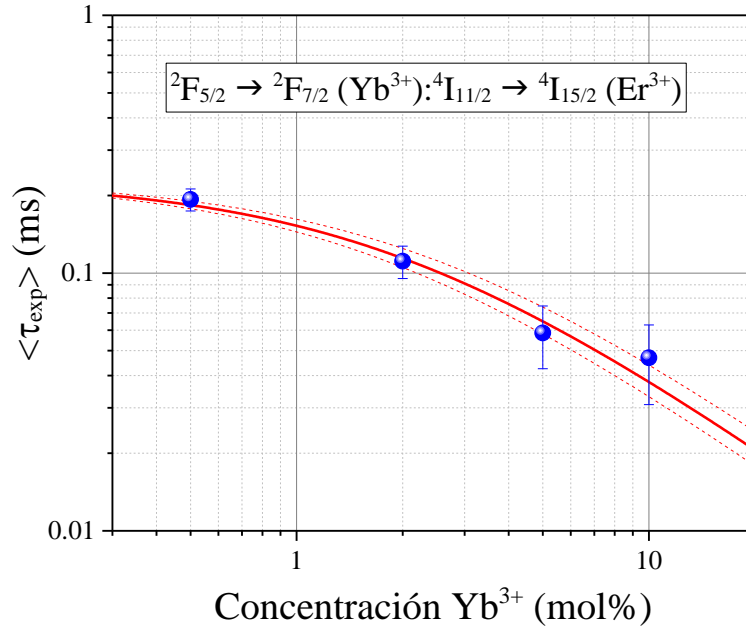


Fig. 10.17 Vida media promedio de la emisión a 980 nm, transiciones resonantes ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2} (\text{Yb}^{3+}) : {}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2} (\text{Er}^{3+})$, en función de la concentración de Yb^{3+} en micro-esferas $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}:\text{LaPO}_4$.

Como se puede apreciar en la figura, la reducción observada en la vida media promedio al aumentar la concentración de Yb^{3+} puede describirse adecuadamente por medio de la Ec. (10.3). El mejor ajuste de los datos experimentales permite establecer los parámetros macroscópicos K_1 y K_2 , asociados respectivamente a la transferencia de energía $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ y a la migración entre iones donores $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$, siendo estos $K_1 = (1,6 \pm 0,4) \cdot 10^3 \text{ s}^{-1} \text{ mol}\%^{-1}$ y $K_2 = (2,2 \pm 0,4) \cdot 10^3 \text{ s}^{-1} \text{ mol}\%^{-1}$.

10.4 Resultados y conclusiones

En este capítulo se han estudiado las propiedades luminiscentes de micro-esferas de LaPO_4 simplemente dopadas con Er^{3+} y co-dopadas con $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$.

En micro-esferas $\text{Er}^{3+}:\text{LaPO}_4$ se ha demostrado que el tratamiento de calcinación posterior al proceso de síntesis determina las propiedades luminiscentes de las micro-estructuras, produciendo la eliminación de impurezas extrínsecas incorporadas durante el proceso de síntesis y mejorando notablemente la cristalinidad de las micro-esferas. Así, se ha encontrado que la máxima eficiencia luminiscente en este material

está asociada a la relajación $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, obteniéndose una eficiencia cercana al 100% para una temperatura de calcinación cercana a 1000°C.

En el sistema co-dopado Er^{3+}/Yb^{3+} , se ha demostrado que la excitación selectiva a los iones Yb^{3+} dota al material de eficientes mecanismos de transferencia de energía (procesos $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2} (Yb^{3+}) : ^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2} (Er^{3+})$, $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2} (Yb^{3+}) : ^4I_{11/2} \rightarrow ^4F_{7/2} (Er^{3+})$ y $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2} (Yb^{3+}) : ^4I_{13/2} \rightarrow ^4F_{9/2} (Er^{3+})$) que dan lugar a bandas de emisión en zona visible asociadas a las relajaciones radiativas desde los multipletes $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$ y $^4F_{9/2}$ hasta el nivel fundamental. La eficiencia de estas emisiones de “up-conversion” se ve incrementada con los procesos de calcinación, encontrándose que alcanzan su máximo valor para temperaturas del orden de 1100°C.

El estudio de la evolución temporal de la luminiscencia de los iones donores (transición $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$) en micro-esferas, ha revelado que la vida media del multiplete donador es dependiente de la concentración de Yb^{3+} . La disminución observada en la vida media al aumentar la concentración de iones donores no puede ser explicada únicamente atendiendo a la transferencia $Yb^{3+} \rightarrow Er^{3+}$; de hecho, es preciso incluir un término extra que dé cuenta de la difusión entre iones Yb^{3+} . Este análisis ha permitido determinar que los coeficientes macroscópicos asociados a la transferencia donador-aceptor y a la difusión entre donores son $K_1 = (1,6 \pm 0,4) \cdot 10^3 \text{ s}^{-1} \text{ mol}\%^{-1}$ y $K_2 = (2,2 \pm 0,4) \cdot 10^3 \text{ s}^{-1} \text{ mol}\%^{-1}$, respectivamente.

10.5 Bibliografía

- [1] M.J. Weber, *Physical Review* 156 (1967) 231.
- [2] M.D. Shinn, W.A. Sibley, M.G. Drexhage, R.N. Brown, *Physical Review B* 27 (1983) 6635.
- [3] B. Henderson, G.F. Imbusch, *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, Oxford University Press, New York, 1989.
- [4] M. Fujii, M. Yoshida, Y. Kanzawa, S. Hayashi, K. Yamamoto, *Applied Physics Letters* 71 (1997) 1198.
- [5] M.C. Pujol, M. Rico, C. Zaldo, R. Solé, V. Nikolov, X. Solans, M. Aguiló, F. Díaz, *Applied Physics B* 68 (1999) 187.
- [6] A. Patra, C.S. Friend, R. Kapoor, P.N. Prasad, *The Journal of Physical Chemistry B* 106 (2002) 1909.
- [7] J.W. Stouwdam, F.C.J.M. van Veggel, *Nano Letters* 2 (2002) 733.
- [8] D.M. da Silva, L.R.P. Kassab, S.R. Lüthi, C.B. de Araújo, A.S.L. Gomes, M.J.V. Bell, *Applied Physics Letters* 90 (2007) 081913.
- [9] V.D. Rodríguez, V.K. Tikhomirov, J. Méndez-Ramos, J. del-Castillo, C. Görller-Walrand, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 9 (2009) 2072.
- [10] W. Luo, C. Fu, R. Li, Y. Liu, H. Zhu, X. Chen, *Small* 7 (2011) 3046.
- [11] J.D.B. Bradley, M. Pollnau, *Laser & Photonics Reviews* 5 (2011) 368.
- [12] E. Cantelar, D. Jaque, G. Lifante, *Optical Materials* 34 (2012) 555.
- [13] G.A. Hebbink, J.W. Stouwdam, D.N. Reinhoudt, F.C.J.M. van Veggel, *Advanced Materials* 14 (2002) 1147.
- [14] J.S. Oh, S.I. Seok, H.K. Jung, *Luminescent Properties in NIR Region of $LaPO_4$: Er/ $LaPO_4$ Core/Shell Nanoparticles*, *Solid State Phenomena*. Trans Tech Publ, 2007, p. 471.
- [15] M.A. Lim, S.I. Seok, W.J. Chung, S.I. Hong, *Optical Materials* 31 (2008) 201.
- [16] J.W. Stouwdam, G.A. Hebbink, J. Huskens, F.C.J.M. van Veggel, *Chemistry of Materials* 15 (2003) 4604.
- [17] H.-K. Jung, J.-S. Oh, S.-I. Seok, T.-H. Lee, *Journal of Luminescence* 114 (2005) 307.
- [18] B.Y. Ahn, S.I. Seok, S.-I. Hong, J.-S. Oh, H.-K. Jung, W.J. Chung, *Optical Materials* 28 (2006) 374.
- [19] R. Lisiecki, W. Ryba-Romanowski, A. Speghini, M. Bettinelli, *Journal of Luminescence* 129 (2009) 521.
- [20] H. Gan, L. Li, C.T. DeRose, R.A. Norwood, C.R. De Silva, Z. Zheng, N. Peyghambarian, *A hybrid sol-gel reverse-mesa waveguide using lanthanide phosphate nanoparticles for optical amplification*, 2007, p. 64690B.
- [21] D.K. Chatterjee, M.K. Gnanasammandhan, Y. Zhang, *Small* 6 (2010) 2781.

-
- [22] H. Dong, L.-D. Sun, C.-H. Yan, *Nanoscale* 5 (2013) 5703.
- [23] M. Haase, H. Schäfer, *Angewandte Chemie International Edition* 50 (2011) 5808.
- [24] W. Ryba-Romanowski, R. Lisiecki, A. Rzepka, L. Lipińska, A. Pajczkowska, *Optical Materials* 31 (2009) 1155.
- [25] V.K. Tikhomirov, V.D. Rodríguez, J. Méndez-Ramos, J. del-Castillo, D. Kirilenko, G. Van Tendeloo, V.V. Moshchalkov, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 100 (2012) 209.
- [26] F. Wang, D. Banerjee, Y. Liu, X. Chen, X. Liu, *Analyst* 135 (2010) 1839.
- [27] Q. Marta, C. Eugenio, C. Fernando, V. Marina, C.C. Amador, *Applied Physics Express* 4 (2011) 022601.
- [28] L. Tsonev, *Optical Materials* 30 (2008) 892.
- [29] K. Nakamoto, *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*, Wiley, 1986.
- [30] R.M. Almeida, X.M. Du, D. Barbier, X. Orignac, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 14 (1999) 209.
- [31] G. De, W. Qin, J. Zhang, J. Zhang, Y. Wang, C. Cao, Y. Cui, *Solid State Communications* 137 (2006) 483.
- [32] C.C. Santos, I. Guedes, C.K. Loong, L.A. Boatner, A.L. Moura, M.T.d. Araujo, C. Jacinto, M.V.D. Vermelho, *Journal of Physics D: Applied Physics* 43 (2010) 025102.
- [33] B.T. Stone, K.L. Bray, *Journal of Non-Crystalline Solids* 197 (1996) 136.
- [34] L. Zhang, H. Hu, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 63 (2002) 575.
- [35] K. Byrappa, M.K. Devaraju, J.R. Paramesh, B. Basavalingu, K. Soga, *Journal of Materials Science* 43 (2008) 2229.
- [36] M. Ocaña, E. Cantelar, F. Cussó, *Materials Chemistry and Physics* 125 (2011) 224.
- [37] J. Sun, X. Zhang, Z. Xia, H. Du, *Journal of Applied Physics* 111 (2012) 013101.
- [38] H.-T. Wong, H.L.W. Chan, J.H. Hao, *Applied Physics Letters* 95 (2009) 022512.
- [39] M. Zhao, G. Li, J. Zheng, L. Li, L. Yang, *CrystEngComm* 14 (2012) 2062.
- [40] K. Dolgaleva, R.W. Boyd, P.W. Milonni, *JOSA B* 24 (2007) 516.
- [41] F. He, P. Yang, N. Niu, W. Wang, S. Gai, D. Wang, J. Lin, *Journal of Colloid and Interface Science* 343 (2010) 71.
- [42] N.S. Singh, R.S. Ningthoujam, M.N. Luwang, S.D. Singh, R.K. Vatsa, *Chemical Physics Letters* 480 (2009) 237.
- [43] P. Ghosh, J. Oliva, E.D.I. Rosa, K.K. Halder, D. Solis, A. Patra, *The Journal of Physical Chemistry C* 112 (2008) 9650.
- [44] I.I. Leonidov, V.G. Zubkov, A.P. Tyutyunnik, N.V. Tarakina, L.L. Surat, O.V. Koryakova, E.G. Vovkotrub, *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 1339.
- [45] J.F. Philipps, T. Töpfer, H. Ebendorff-Heidepriem, D. Ehrt, R. Sauerbrey, *Applied Physics B* 74 (2002) 233.

- [46] S. Taccheo, G. Sorbello, S. Longhi, P. Laporta, *Optical and Quantum Electronics* 31 (1999) 249.
- [47] F. Wang, X. Liu, *Chemical Society Reviews* 38 (2009) 976.
- [48] E. Cantelar, F. Cussó, *Applied Physics B* 69 (1999) 29.
- [49] S. Hinojosa, M.A. Meneses-Nava, O. Barbosa-García, L.A. Díaz-Torres, M.A. Santoyo, J.F. Mosiño, *Journal of Luminescence* 102–103 (2003) 694.
- [50] F. Auzel, in: R. Hull, J. Parisi, R.M. Osgood, Jr., H. Warlimont, G. Liu, B. Jacquier (Eds.), *Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials*, Springer Berlin Heidelberg, 2005, p. 266.
- [51] N. Hyeon Mi, Y. Hyun Kyoung, M. Byung Kee, C. Byung Chun, J. Jung Hyun, C. Haeyoung, K. Jung Hwan, *Japanese Journal of Applied Physics* 52 (2013) 01AM02.
- [52] J. Liao, L. Nie, S. Liu, B. Liu, H.-r. Wen, *Journal of Materials Science* 49 (2014) 6081.
- [53] F. Auzel, *Chemical Reviews* 104 (2004) 139.
- [54] M. Pollnau, D.R. Gamelin, S.R. Lüthi, H.U. Güdel, M.P. Hehlen, *Physical Review B* 61 (2000) 3337.
- [55] K. Amezawa, H. Maekawa, Y. Tomii, N. Yamamoto, *Solid State Ionics* 145 (2001) 233.
- [56] M. Quintanilla, N.O. Núñez, E. Cantelar, M. Ocaña, F. Cussó, *Journal of Applied Physics* 113 (2013) 174308.

Conclusiones generales

A continuación se resumen los principales resultados obtenidos a lo largo de este trabajo de tesis doctoral:

En los fósforos basados en $\text{Eu}^{3+}:\text{NaGdF}_4$:

- Se ha demostrado que en condiciones de equilibrio térmico a temperatura ambiente, el espectro de absorción del ion Eu^{3+} está compuesto básicamente por las transiciones desde los multipletes ${}^7\text{F}_0$ y ${}^7\text{F}_1$ a los niveles superiores.
- De forma similar los espectros de emisión presentan un fuerte solapamiento, en este caso asociado a las transiciones desde los multipletes ${}^5\text{D}_1$ y ${}^5\text{D}_0$, y las bandas de emisión procedentes de dichos niveles han sido aisladas utilizando una técnica de resolución temporal.
- Se ha realizado el análisis Judd-Ofelt de este ion mediante dos procedimientos distintos: a partir del espectro de emisión del multiplete ${}^5\text{D}_0$ y mediante el espectro de absorción. Los parámetros de intensidad Ω_2 y Ω_4 obtenidos por ambos procedimientos son básicamente idénticos ($\Omega_2 = 3,30 \cdot 10^{-24} \text{ m}^2$ y $\Omega_4 = 3,37 \cdot 10^{-24} \text{ m}^2$). En relación al parámetro Ω_6 , el procedimiento más adecuado para establecer su valor es el método estándar basado en el espectro de absorción ($\Omega_6 = 2.57 \cdot 10^{-24} \text{ m}^2$).
- El estudio de las propiedades luminiscentes del ion Eu^{3+} en nano-fósforos de NaGdF_4 en función del tamaño y la concentración demuestra que, independientemente del tamaño de las nano-partículas, la intensidad de las transiciones ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ ($j = 0, 1, \dots, 6$) se reduce al aumentar la concentración de Eu^{3+} .
- Independientemente del tamaño, los multipletes ${}^5\text{D}_1$ y ${}^5\text{D}_0$ presentan una dinámica compleja que puede ser descrita mediante un decaimiento doblemente exponencial. Las constantes de tiempo asociadas a los decaimientos temporales de ambos niveles presentan una reducción progresiva a medida que aumenta la concentración de ion activo.

- En cuanto la eficiencia asociada a la emisión rojo anaranjada ($^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ con $J = 0, 1, \dots, 6$), los valores obtenidos indican que es posible mantener altas eficiencias luminiscentes ($\eta_{ef} \cong 94 \%$) hasta concentraciones de Eu^{3+} cercanas al 5 mol%.
- Desde un punto de vista macroscópico, se han cuantificado los procesos de transferencia de energía que afectan a la dinámica de los niveles 5D_1 y 5D_0 . En ambos casos se ha determinado que estos procesos operan en el régimen limitado por difusión; lo que lleva asociado una dependencia cuadrática con la concentración.
- Se han determinado los coeficientes macroscópicos asociados a los procesos de transferencia que sufren los multipletes 5D_1 y 5D_0 ($V = 12,2 \text{ s}^{-1} \cdot \text{mol}\%^{-2}$ y $V = 0,26 \text{ s}^{-1} \cdot \text{mol}\%^{-2}$, respectivamente).

En los fósforos basados en $Tb^{3+}:\text{CePO}_4$:

- Se ha demostrado que es posible excitar la luminiscencia verde del ion Tb^{3+} (transiciones $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ con $J = 6, 5, 4, 3$) vía transferencia de energía desde el ion Ce^{3+} a través de la transición $^2F_{5/2} \rightarrow 4f^05d^1$.
- Se ha investigado la dinámica del multiplete 5D_4 bajo excitación selectiva al ion Ce^{3+} . Los resultados obtenidos permiten establecer que los procesos aniquiladores de la luminiscencia (“quenching” por concentración) son despreciables para concentraciones de Tb^{3+} inferiores al 5 mol%.
- En relación al método de calentamiento utilizado durante el proceso de síntesis, se ha comprobado que el uso de un horno microondas mejora la cristalinidad del fósforo e incrementa la vida media del multiplete emisor un 77%.

En los fósforos basados en $Er^{3+}/Yb^{3+}:\text{LaPO}_4$

- Utilizando micro-esferas dopadas únicamente con Er^{3+} , se ha probado que mediante tratamientos de calcinado, posteriores al proceso de síntesis, es posible eliminar impurezas extrínsecas y mejorar la cristalinidad del material.
- Se ha establecido que la temperatura óptima de calcinación es cercana a 1000°C ; lo que da lugar a una eficiencia cuántica luminiscente cercana al 100% para la relajación $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$.
- En el sistema co-dopado Er^{3+}/Yb^{3+} , se ha verificado que temperaturas de calcinación en el mismo rango producen efectos similares, mejorando la

eficiencia de las emisiones de “up-conversion” y, por tanto, la eficiencia efectiva de la transferencia $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$.

- La evolución temporal de la luminiscencia de los iones donores, transición $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ (Yb^{3+}), ha revelado que la vida media del multiplete donador es dependiente de la concentración de Yb^{3+} . El estudio llevado a cabo ha demostrado que la disminución de vida media observada ($\tau = 190 \mu\text{s}$ a $\tau = 47 \mu\text{s}$, al aumentar la concentración de Yb^{3+} de 0.5 mol% a 10 mol%) está provocada no sólo por la transferencia de energía $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ sino además por la presencia de procesos de difusión entre iones Yb^{3+} .
- Se ha determinado que los coeficientes macroscópicos que rigen los procesos de transferencia de energía donador-aceptor ($\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$) y donador-donador ($\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$) son $K_1 = (1,6 \pm 0,4) \cdot 10^3 \text{ s}^{-1} \text{ mol\%}^{-1}$ y $K_2 = (2,2 \pm 0,4) \cdot 10^3 \text{ s}^{-1} \text{ mol\%}^{-1}$, respectivamente.

Apéndice

En la Tabla A se recogen tabulados los elementos reducidos de matriz y la probabilidad de transición dipolar magnética (evaluada en el vacío, $n = 1$) correspondientes al ion Eu^{3+} , calculados gracias al profesor Juan Enrique Muñoz perteneciente a la Universidad Carlos III de Madrid.

Tabla A Elementos doblemente reducidos de matriz del ion Eu^{3+} y probabilidad de transición radiativa asociada a la componente dipolar magnética calculada en el vacío ($n = 1$), A_{DM}^0 .

inicial	final	E (cm ⁻¹)	U ₂	U ₄	U ₆	A_{DM}^0 (s ⁻¹)
⁷ F ₁	⁷ F ₀	379	0	0	0	0,0057
⁷ F ₂	⁷ F ₀	1042	0,13742	0	0	0
	⁷ F ₁	663	0,05181	0	0	0,0343
⁷ F ₃	⁷ F ₀	1895	0	0	0	0
	⁷ F ₁	1516	0,20924	0,12817	0	0
	⁷ F ₂	853	0,18632	0,21238	0	0,0700
⁷ F ₄	⁷ F ₀	2868	0	0,14019	0	0
	⁷ F ₁	2489	0	0,17412	0	0
	⁷ F ₂	1826	0,22267	0,00625	0,03292	0
	⁷ F ₃	972	0,38802	0,13523	0,15881	0,0893
⁷ F ₅	⁷ F ₀	3912	0	0	0	0
	⁷ F ₁	3533	0	0,11929	0,05448	0
	⁷ F ₂	2869	0	0,31537	0,20889	0
	⁷ F ₃	2016	0,17551	0,25265	0,38349	0
	⁷ F ₄	1043	0,56851	0,01281	0,44097	0,0823
⁷ F ₆	⁷ F ₀	4992	0	0	0,14508	0
	⁷ F ₁	4613	0	0	0,37746	0
	⁷ F ₂	3949	0	0,04779	0,46951	0
	⁷ F ₃	3096	0	0,23108	0,41329	0
	⁷ F ₄	2123	0,08569	0,5145	0,26893	0
	⁷ F ₅	1080	0,54117	0,64501	0,12125	0,0503
⁵ D ₀	⁷ F ₀	17226	0	0	0	0

inicial	final	E (cm ⁻¹)	U ₂	U ₄	U ₆	A_{DM}^0 (s ⁻¹)
	⁷ F ₁	16847	0	0	0	14,2165
	⁷ F ₂	16184	0,00329	0	0	0
	⁷ F ₃	15331	0	0	0	0
	⁷ F ₄	14358	0	0,00236	0	0
	⁷ F ₅	13314	0	0	0	0
	⁷ F ₆	12234	0	0	0,00024	0
⁵ D ₁	⁷ F ₀	18972	0	0	0	1,2987
	⁷ F ₁	18593	0,00264	0	0	0,0037
	⁷ F ₂	17930	0,00079	0	0	12,0925
	⁷ F ₃	17076	0,00388	0,00192	0	0
	⁷ F ₄	16103	0	0,00283	0	0
	⁷ F ₅	15060	0	0,00071	0,00002	0
	⁷ F ₆	13980	0	0	0,00033	0
	⁵ D ₀	1745	0	0	0	0,2666
⁵ D ₂	⁷ F ₀	21444	0,00082	0	0	0
	⁷ F ₁	21065	0,00015	0	0	0,4922
	⁷ F ₂	20402	0,00185	0,00152	0	0,0103
	⁷ F ₃	19549	0,0024	0,00266	0	11,3448
	⁷ F ₄	18576	0,00206	0,0004	0	0
	⁷ F ₅	17532	0	0,0016	0	0
	⁷ F ₆	16452	0	0	0,00009	0
	⁵ D ₀	4217	0,01411	0	0	0
	⁵ D ₁	2472	0,01218	0	0	0,8266
⁵ D ₃	⁷ F ₀	24334	0	0	0	0
	⁷ F ₁	23955	0,00044	0,00123	0	0
	⁷ F ₂	23291	0,00022	0,00203	0	0,1076
	⁷ F ₃	22438	0,00111	0,00052	0,00008	0,0069
	⁷ F ₄	21465	0,00397	0,00026	0,00008	8,7393
	⁷ F ₅	20422	0,00014	0,0014	0,00001	0
	⁷ F ₆	19342	0	0,00002	0,00001	0
	⁵ D ₀	7107	0	0	0	0
	⁵ D ₁	5361	0,01808	0,00638	0	0
	⁵ D ₂	2889	0,0347	0,01354	0	1,1045
⁵ L ₆	⁷ F ₀	25120	0	0	0,0155	0

inicial	final	E (cm ⁻¹)	U ₂	U ₄	U ₆	A _{DM} ⁰ (s ⁻¹)
	⁷ F ₁	24740	0	0	0,00933	0
	⁷ F ₂	24077	0	0	0,00002	0
	⁷ F ₃	23224	0	0	0,00139	0
	⁷ F ₄	22251	0	0,00026	0,00469	0
	⁷ F ₅	21207	0	0	0,00081	0,0319
	⁷ F ₆	20127	0,00021	0,00012	0,00019	0,2070
	⁵ D ₀	7893	0	0	0,23589	0
	⁵ D ₁	6147	0	0	0,15126	0
	⁵ D ₂	3675	0	0,00413	0,15639	0
	⁵ D ₃	785	0	0,00006	0,01699	0
⁵ L ₇	⁷ F ₀	26172	0	0	0	0
	⁷ F ₁	25793	0	0	0,01847	0
	⁷ F ₂	25130	0	0	0,01116	0
	⁷ F ₃	24276	0	0	0,00027	0
	⁷ F ₄	23304	0	0,00007	0,00823	0
	⁷ F ₅	22260	0	0,00025	0,00746	0
	⁷ F ₆	21180	0,00001	0,00011	0,00134	0,0006
	⁵ D ₀	8945	0	0	0	0
	⁵ D ₁	7200	0	0	0,20185	0
	⁵ D ₂	4727	0	0	0,24667	0
	⁵ D ₃	1838	0	0,00721	0,13528	0
	⁵ L ₆	1052	0,01539	0,33123	0,1471	0,0655
	⁵ G ₂	26267	0,00057	0	0	0
	⁷ F ₁	25888	0,00065	0	0	1,3298
	⁷ F ₂	25224	0,00009	0,00075	0	2,0929
	⁷ F ₃	24371	0	0,00038	0	0,5332
	⁷ F ₄	23398	0	0	0,00198	0
	⁷ F ₅	22355	0	0,00002	0	0
	⁷ F ₆	21275	0	0	0,00089	0
	⁵ D ₀	9040	0,01477	0	0	0
	⁵ D ₁	7294	0,02108	0	0	0,0057
	⁵ D ₂	4822	0,00871	0,04863	0	0,0061
	⁵ D ₃	1933	0,00183	0,03774	0	0,0010
	⁵ L ₆	1147	0	0,04774	0,46178	0

inicial	final	E (cm ⁻¹)	U ₂	U ₄	U ₆	A_{DM}^0 (s ⁻¹)
	⁵ L ₇	94	0	0	0,51349	0
⁵ G ₃	⁷ F ₀	26492	0	0	0	0
	⁷ F ₁	26112	0,00028	0,00134	0	0
	⁷ F ₂	25449	0,00032	0,00012	0	2,2145
	⁷ F ₃	24596	0,00001	0,00047	0,00498	4,2121
	⁷ F ₄	23623	0,00005	0,00016	0,00071	1,1958
	⁷ F ₅	22579	0,00001	0,00007	0,00112	0
	⁷ F ₆	21499	0	0,00004	0,00202	0
	⁵ D ₀	9265	0	0	0	0
	⁵ D ₁	7519	0,01646	0,06089	0	0
	⁵ D ₂	5047	0,03089	0,00337	0	0,0094
	⁵ D ₃	2157	0,01179	0,0223	0,26611	0,0038
	⁵ L ₆	1372	0	0,01753	0,36703	0
	⁵ L ₇	319	0	0,1112	0,12794	0
	⁵ G ₂	224	0,11122	0,02063	0	0,0006
⁵ G ₄	⁷ F ₀	26610	0	0,00068	0	0
	⁷ F ₁	26231	0	0,00025	0	0
	⁷ F ₂	25568	0,00001	0,00078	0,00811	0
	⁷ F ₃	24714	0,00018	0,0001	0,00307	2,5107
	⁷ F ₄	23741	0,00024	0,00087	0,00066	5,8183
	⁷ F ₅	22698	0,00091	0,00003	0,00378	0,5747
	⁷ F ₆	21618	0	0,00039	0,00206	0
	⁵ D ₀	9383	0	0,03765	0	0
	⁵ D ₁	7638	0	0,00037	0	0
	⁵ D ₂	5165	0,02612	0,03259	0,22395	0
	⁵ D ₃	2276	0,02341	0,00071	0,36314	0,0156
	⁵ L ₆	1490	0,00962	0,03302	0,15577	0
	⁵ L ₇	437	0	0,00822	0,26495	0
	⁵ G ₂	343	0,02307	0,02656	0,00804	0
	⁵ G ₃	118	0,14444	0,07444	0,14715	0,0001
⁵ G ₆	⁷ F ₀	26640	0	0	0,00398	0
	⁷ F ₁	26260	0	0	0,0049	0
	⁷ F ₂	25597	0	0,00009	0,00213	0
	⁷ F ₃	24744	0	0,00046	0,01056	0

inicial	final	E (cm ⁻¹)	U ₂	U ₄	U ₆	A _{DM} ⁰ (s ⁻¹)
	⁷ F ₄	23771	0,00013	0,00206	0,00494	0
	⁷ F ₅	22727	0,00016	0,00161	0,00259	1,6943
	⁷ F ₆	21647	0,00868	0,00225	0,00029	10,0404
	⁵ D ₀	9413	0	0	0,22576	0
	⁵ D ₁	7667	0	0	0,5679	0
	⁵ D ₂	5195	0	0,03502	0,15613	0
	⁵ D ₃	2305	0	0,00881	0,04684	0
	⁵ L ₆	1520	0,00165	0,03052	0,00082	0,0302
	⁵ L ₇	467	0,00056	0,06135	0,0496	0,0001
	⁵ G ₂	372	0	0,0004	0,02143	0
	⁵ G ₃	148	0	0,00185	0,12191	0
	⁵ G ₄	29	0,02732	0,054	0,00017	0
⁵ G ₅	⁷ F ₀	26643	0	0	0	0
	⁷ F ₁	26264	0	0,00047	0,01004	0
	⁷ F ₂	25600	0	0,00032	0,00467	0
	⁷ F ₃	24747	0,00002	0,0012	0,00064	0
	⁷ F ₄	23774	0,00009	0,00004	0,00612	2,4020
	⁷ F ₅	22731	0,00209	0,00027	0,00468	7,9018
	⁷ F ₆	21651	0,00106	0,0011	0,00116	0,9910
	⁵ D ₀	9416	0	0	0	0
	⁵ D ₁	7670	0	0,04947	0,23567	0
	⁵ D ₂	5198	0	0,00066	0,38116	0
	⁵ D ₃	2308	0,03258	0,01795	0,19741	0
	⁵ L ₆	1523	0,00725	0,041	0,04019	0,0044
	⁵ L ₇	470	0,0174	0,07302	0,14835	0
	⁵ G ₂	375	0	0,00668	0,10827	0
	⁵ G ₃	151	0,02991	0,05048	0,01041	0
	⁵ G ₄	32	0,10285	0,13018	0,05435	0
	⁵ G ₆	3	0,07479	0,17589	0,00332	0
⁵ L ₈	⁷ F ₀	27089	0	0	0	0
	⁷ F ₁	26710	0	0	0	0
	⁷ F ₂	26047	0	0	0,01967	0
	⁷ F ₃	25194	0	0	0,00933	0
	⁷ F ₄	24221	0	0,00001	0,00421	0

inicial	final	E (cm ⁻¹)	U ₂	U ₄	U ₆	A _{DM} ⁰ (s ⁻¹)
	⁷ F ₅	23177	0	0,0001	0,01791	0
	⁷ F ₆	22097	0,00002	0,00032	0,00754	0
	⁵ D ₀	9863	0	0	0	0
	⁵ D ₁	8117	0	0	0	0
	⁵ D ₂	5645	0	0	0,24649	0
	⁵ D ₃	2755	0	0	0,326	0
	⁵ L ₆	1969	0,00777	0,07222	0,10105	0
	⁵ L ₇	917	0,02599	0,48393	0,16606	0,0582
	⁵ G ₂	822	0	0	0,08447	0
	⁵ G ₃	597	0	0	0,56293	0
	⁵ G ₄	479	0	0,19094	0,1317	0
	⁵ G ₆	449	0,01911	0,05144	0,05892	0
	⁵ G ₅	446	0	0,01468	0,29196	0
⁵ D ₄	⁷ F ₀	27581	0	0,00115	0	0
	⁷ F ₁	27202	0	0,00073	0	0
	⁷ F ₂	26539	0,00015	0	0,00003	0
	⁷ F ₃	25686	0,00009	0,00032	0,00003	0,0860
	⁷ F ₄	24713	0,00057	0,00065	0,00028	0,3490
	⁷ F ₅	23669	0,00365	0,00048	0,00028	5,1295
	⁷ F ₆	22589	0,00124	0	0,00008	0
	⁵ D ₀	10355	0	0,01368	0	0
	⁵ D ₁	8609	0	0,00868	0	0
	⁵ D ₂	6137	0,00449	0,00017	0,00295	0
	⁵ D ₃	3247	0,05717	0,00674	0,00172	0,9023
	⁵ L ₆	2461	0,00053	0,00183	0,01456	0
	⁵ L ₇	1409	0	0,00252	0,05617	0
	⁵ G ₂	1314	0,00043	0,0049	0,42201	0
	⁵ G ₃	1089	0,00155	0,01443	0,21423	0,0025
	⁵ G ₄	971	0,01592	0,03718	0,10974	0,0013
	⁵ G ₆	941	0,03689	0,00322	0,00001	0
	⁵ G ₅	938	0,08209	0,02844	0,03408	0,0010
	⁵ L ₈	492	0	0,00057	0,15507	0
⁵ L ₉	⁷ F ₀	27839	0	0	0	0
	⁷ F ₁	27460	0	0	0	0

inicial	final	E (cm ⁻¹)	U ₂	U ₄	U ₆	A _{DM} ⁰ (s ⁻¹)
	⁷ F ₂	26797	0	0	0	0
	⁷ F ₃	25943	0	0	0,01711	0
	⁷ F ₄	24970	0	0	0,00525	0
	⁷ F ₅	23927	0	0,0002	0,01812	0
	⁷ F ₆	22847	0	0,00008	0,02459	0
	⁵ D ₀	10612	0	0	0	0
	⁵ D ₁	8867	0	0	0	0
	⁵ D ₂	6394	0	0	0	0
	⁵ D ₃	3505	0	0	0,34244	0
	⁵ L ₆	2719	0	0	0,00543	0
	⁵ L ₇	1666	0,00865	0,0808	0,10347	0
	⁵ G ₂	1572	0	0	0	0
	⁵ G ₃	1347	0	0	0,11522	0
	⁵ G ₄	1229	0	0	0,80152	0
	⁵ G ₆	1199	0	0,04083	0,28978	0
	⁵ G ₅	1196	0	0,26115	0,49293	0
	⁵ L ₈	749	0,03583	0,52991	0,19037	0,0286
	⁵ D ₄	257	0	0	0,17084	0
⁵ L ₁₀	⁷ F ₀	28336	0	0	0	0
	⁷ F ₁	27957	0	0	0	0
	⁷ F ₂	27293	0	0	0	0
	⁷ F ₃	26440	0	0	0	0
	⁷ F ₄	25467	0	0	0,00948	0
	⁷ F ₅	24424	0	0	0,00156	0
	⁷ F ₆	23344	0	0,0021	0,05352	0
	⁵ D ₀	11109	0	0	0	0
	⁵ D ₁	9363	0	0	0	0
	⁵ D ₂	6891	0	0	0	0
	⁵ D ₃	4001	0	0	0	0
	⁵ L ₆	3216	0	0,00624	0,0534	0
	⁵ L ₇	2163	0	0,00001	0,032	0
	⁵ G ₂	2068	0	0	0	0
	⁵ G ₃	1844	0	0	0	0
	⁵ G ₄	1725	0	0	0,02016	0

inicial	final	E (cm ⁻¹)	U ₂	U ₄	U ₆	A_{DM}^0 (s ⁻¹)
	⁵ G ₆	1696	0	0,29618	144,888	0
	⁵ G ₅	1693	0	0	0,63235	0
	⁵ L ₈	1246	0,00571	0,0469	0,11161	0
	⁵ D ₄	754	0	0	0,61982	0
	⁵ L ₉	496	0,03944	0,42301	0,286	0,0051

